

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2005年6月23日 (23.06.2005)

PCT

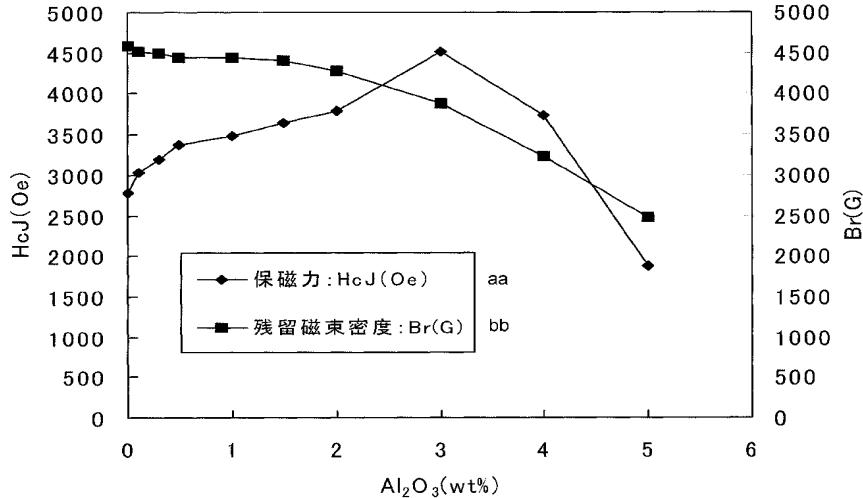
(10)国際公開番号
WO 2005/056493 A1

(51) 国際特許分類 ⁷ :	C04B 35/26, H01F 1/10		(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
(21) 国際出願番号:	PCT/JP2004/018286		
(22) 国際出願日:	2004年12月8日 (08.12.2004)		(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 皆地 良彦 (MINACHI, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 長岡 淳一 (NAGAOKA, Junichi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 倉澤 俊佑 (KURASAWA, Syunsuke) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 昇 (ITO, Noboru) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 村瀬 琢 (MURASE, Taku) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日
(25) 国際出願の言語:	日本語		
(26) 国際公開の言語:	日本語		
(30) 優先権データ:			
特願2003-411030	2003年12月9日 (09.12.2003)	JP	
特願2003-411031	2003年12月9日 (09.12.2003)	JP	
特願2004-021192	2004年1月29日 (29.01.2004)	JP	
特願2004-021193	2004年1月29日 (29.01.2004)	JP	
特願2004-130747	2004年4月27日 (27.04.2004)	JP	

/ 続葉有 /

(54) Title: FERRITE MAGNETIC MATERIAL AND FERRITE SINTERED MAGNET

(54)発明の名称: フェライト磁性材料、フェライト焼結磁石



aa...COERCIVE FORCE: HcJ(Oe)

bb...RESIDUAL MAGNETIC FLUX DENSITY: Br(G)

(57) Abstract: A ferrite magnetic material which comprises a composition represented by an empirical formula: $AFe^{2+}{}_aFe^{3+}{}_bO_{27}$ [wherein A represents at least one element selected from Sr, Ba and Pb, $1.5 \leq a \leq 2.1$, and $12.9 \leq b \leq 16.3$] as a main component, a Ca component (0.3 to 3.0 wt % in terms of $CaCO_3$) and/or a Si component (0.2 to 1.4 wt % in terms of SiO_2) as a first sub-component, and at least one of an Al component (0.01 to 1.5 wt % in terms of Al_2O_3), a W component (0.01 to 0.6 wt % in terms of WO_3), a Ce component (0.001 to 0.6 wt % in terms of CeO_2), a Mo component (0.001 to 0.16 wt % in terms of MoO_3) and a Ga component (0.001 to 15 wt % in terms of Ga_2O_3) as a second sub-component. The above material is a ferrite magnetic material which has a W type phase as a main phase and exhibits improved magnetic characteristics due to the above optimized sub-components.

(57) 要約: 添加する副成分を最適化することにより磁気特性を向上したW型を主相とするフェライト磁性材料を提供する。組成式 $AFe^{2+}{}_aFe^{3+}{}_bO_{27}$ (ただし、AはSr, Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、
1. $5 \leq a \leq 2$. 1. 12 . $9 \leq b \leq 1$

/ 続葉有 /

WO 2005/056493 A1



本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP).
 増田 健 (MASUDA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 高川 建弥 (TAKAGAWA, Kenya) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 梅田 秀信 (UMEDA, Hidenobu) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 13 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大場 充 (OBA, Mitsuru); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 1 丁目 4 番 3 号 KM ビル 8 階 大場国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
 — 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドブック」を参照。

6. 3) で表される組成物を主成分とし、第 1 副成分として、Ca 成分 (CaCO₃換算で 0.3~3.0 wt %) 及び/又は Si 成分 (SiO₂換算で 0.2~1.4 wt %) を含有し、且つ、第 2 副成分として、Al 成分 (Al₂O₃換算で 0.01~1.5 wt %) 、W 成分 (WO₃換算で 0.01~0.6 wt %) 、Ce 成分 (CeO₂換算で 0.001~0.6 wt %) 、Mo 成分 (MoO₃換算で 0.001~0.16 wt %) 、Ga 成分 (Ga₂O₃換算で 0.001~1.5 wt %) の少なくとも 1 種以上含有するようにした。

明 細 書

フェライト磁性材料、フェライト焼結磁石 技術分野

[0001] 本発明はハードフェライト材料、特に六方晶W型フェライト磁石に好適に用いることのできるフェライト磁性材料に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ に代表されるマグネットプランバイト型六方晶フェライト、つまりM型フェライトがフェライト焼結磁石の主流をなしてきた。このM型フェライト磁石については、フェライト結晶粒径を単磁区粒径に近づけること、フェライト結晶粒を磁気異方性方向に揃えること及び高密度化することを主眼に高性能化の努力が続けられてきた。その努力の結果、M型フェライト磁石の特性はその上限に近づいており、飛躍的な磁気特性の向上を望むのは難しい状況にある。

[0003] M型フェライト磁石を凌駕する磁気特性を示す可能性をもつフェライト磁石として、W型のフェライト磁石が知られている。W型フェライト磁石はM型フェライト磁石より飽和磁化($4\pi I_{\text{S}}$)が10%程度高く、異方性磁界が同程度である。特表2000-501893号公報には、 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3)$ であり、nが7.2～7.7を満足する組成からなり、焼結体の平均結晶粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、(BH)_{max}が5MGOe以上のW型フェライト磁石が開示されている。このW型フェライト磁石は、1) SrCO_3 と $\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ を所要のモル比で混合する、2) 原料粉末にCを添加する、3) 仮焼する、4) 仮焼後に CaO 、 SiO_2 、Cをそれぞれ添加する、5) 平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ 以下に粉碎する、6) 得られた粉碎粉を磁場中で成形する、7) 非酸化性雰囲気中で焼成する、の各工程を経て製造されることが記載されている。

また、特開平11-251127号公報には、従来のM型フェライトを越える最大エネルギー積を有し、かつ従来とは異なる組成のW型フェライト磁石として、基本組成が原子比率で $\text{MO} \cdot x\text{FeO} \cdot (y-x/2)\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ (MはBa、Sr、Pb、Laの内の1種または2種以上)、 $1.7 \leq x \leq 2.1$ 、 $8.8 \leq y \leq 9.3$ で表されることを特徴とするフェライト磁石が開示されている。

[0004] 特許文献1:特表2000-501893号公報

特許文献2:特開平11-251127号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、W型のフェライト磁石は、基本的な組成(主組成)の他に副成分を添加して作製される。この副成分は、焼結性の向上等を目的として添加されているW型のフェライト磁石にとって重要な要素である。特表2000-501893号公報及び特開平11-251127号公報において CaCO_3 (又は CaO)及び SiO_2 が典型的に用いられているが、W型のフェライト磁石においては他の成分についての検討は未だ不十分であった。

そこで本発明では、添加する副成分を最適化することにより磁気特性を向上したW型を主相とするフェライト磁性材料を提供することを課題とする。

またW型フェライト磁石は以上のように種々検討されているが、より高い磁気特性が得られることが要求されている。特に、保磁力は3000Oe以上の値が得られることが、W型フェライトの実用化にとって重要である。もちろんその場合、残留磁束密度の低下を伴うことを避けなければならない。つまり、保磁力及び残留磁束密度の両者が高いレベルで兼備していることが、W型フェライトの実用化に不可欠である。

そこで本発明は、W型フェライトの磁気特性、特に保磁力を向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、 CaCO_3 (又は CaO)及び/又は SiO_2 を所定量添加し、さらに副成分として所定量のAl成分、W成分、Ce成分、Mo成分、Ga成分の少なくとも1種以上含有させた場合に、 CaCO_3 (又は CaO)及び/又は SiO_2 を添加しただけでは得ることのできない高い磁気特性が得られることを知見した。

本発明は、以上の知見に基づいてなされたもので、組成式 $A\text{Fe}_{\frac{a}{2}}^{\text{2+}}\text{Fe}_{\frac{b}{2}}^{\text{3+}}\text{O}_{\frac{27}{2}}$ (ただし、AはSr, Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $12.9 \leq b \leq 16.3$)で表される組成物を主成分とし、第1副成分として、Ca成分(CaCO_3 換算で0.3~3.0wt%)及び/又はSi成分(SiO_2 換算で0.2~1.4wt%)を含有し、且

つ、第2副成分として、Al成分(Al_2O_3 換算で0.01～1.5wt%)、W成分(WO_3 換算で0.01～0.6wt%)、Ce成分(CeO_2 換算で0.001～0.6wt%)、Mo成分(MoO_3 換算で0.001～0.16wt%)、Ga成分(Ga_2O_3 換算で0.001～15wt%)の少なくとも1種以上含有することを特徴とするフェライト磁性材料である。

本発明のフェライト磁性材料によれば、主成分と副成分との組成を最適化することによって、3.0kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.0kG以上の残留磁束密度(Br)を兼備することが可能となる。

[0007] 本発明によるフェライト磁性材料は、種々の形態で実用に供することができる。具体的には、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石に適用することができる。フェライト焼結磁石に適用する場合、その焼結体は平均結晶粒径が $0.8\mu\text{m}$ 以下、更には $0.6\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。また、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト磁石粉末に適用することができる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。つまり、本発明によるフェライト磁性材料は、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石を構成することができる。さらに本発明によるフェライト磁性材料は、膜状の磁性相として磁気記録媒体を構成することもできる。

[0008] 本発明によるフェライト磁性材料は、六方晶W型フェライト(W相)が主相をなすことが望ましい。ここで、本発明では、W相のモル比が50%以上のときに、W相が主相であると称する。磁気特性の観点から、W相のモル比は70%以上がよく、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。本願におけるモル比は、W型フェライト、M型フェライト、ヘマタイト、スピネルそれぞれの粉末試料を所定比率で混合し、それらのX線回折強度から比較算定することにより算出するものとする(後述する実施例でも同様)。

[0009] さらに本発明者らは、所定量のGa成分を含有させることができ、残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力を向上させる上で有効であることを知見した。

すなわち、本発明は六方晶W型フェライトが主相をなし、Ga成分を Ga_2O_3 換算で15wt%以下(ただしOを含まず)含有することを特徴とするフェライト磁性材料を提供する。Ga成分を Ga_2O_3 換算で15wt%以下(ただしOを含まず)の範囲で添加すること

により、Ga成分を添加する前の状態よりも保磁力が向上する。

Ga成分を所定量含有させることによる磁気特性向上という効果は、上記した組成の Fe_2W 型フェライトのみならず、主組成として ZnW 型フェライトを採用した場合にも享受することができる。 ZnW 型フェライトの望ましい組成として、組成式 $\text{AZn}_c\text{Fe}_d\text{O}_{27}$ (ただし、AはSr, Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1.1 \leq c \leq 2.1$ 、 $1.13 \leq d \leq 17$) で表されるものを挙げることができる。

[0010] W型フェライトはM型フェライトよりも残留磁束密度が高いという優位性があるが、G a成分の含有量を Ga_2O_3 換算で 0.02~8.0wt% とすることで、M型フェライトよりも高い残留磁束密度を維持しつつ、保磁力を向上させることができる。

Ga成分の含有量が Ga_2O_3 換算で 6.0wt% 近辺で保磁力がピークとなり、Ga成分の含有量が Ga_2O_3 換算で 3.0~8.0wt% の場合には 3800Oe 以上の保磁力、440 Oe 以上の残留磁束密度を兼備することもできる。

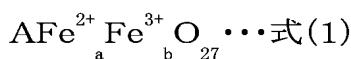
また Ga 成分の含有量が Ga_2O_3 換算で 0.02~3.0wt% の場合には、残留磁束密度を何ら低下させることなく、保磁力を向上させることができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、添加する副成分を最適化することにより磁気特性を向上したW型を主相とするフェライト磁性材料を提供することができる。このフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、磁気記録媒体の磁性膜を構成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明のフェライト磁性材料を Fe_2W 型フェライトとする場合には、主組成を以下の組成式(1)からなるものとする。



ただし、式(1)中、AはSr, Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $12.9 \leq b \leq 16.3$ である。なお、上記式(1)においてa及びbはそれぞれモル比を表す。

[0013] Aとしては、Sr及びBaの少なくとも1種が好ましく、磁気特性の観点からSrが特に好みである。

aは1. 5～2. 1の範囲とする。aが1. 5未満になると、飽和磁化(4πIs)がW相よりも低いM相、 Fe_2O_3 (ヘマタイト)相が生成して、飽和磁化(4πIs)が低下してしまう。一方、aが2. 1を超えると、スピネル相が生成して、保磁力(HcJ)が低下してしまう。よって、aは1. 5～2. 1の範囲とする。aの望ましい範囲は1. 6～2. 0、より望ましい範囲は1. 6～1. 9である。

bは、12. 9～16. 3の範囲とする。bが12. 9未満になると、保磁力(HcJ)が低下してしまうからである。一方、16. 3を超えると、残留磁束密度(Br)が低下してしまうからである。bの望ましい範囲は13. 5～16. 2、さらに望ましい範囲は14. 0～16. 0である。

[0014] Fe_2W 型フェライトにおいて、A元素としてSr及びBaの両者を選択し、下記式(2)の組成を主組成とすることがさらに望ましい。

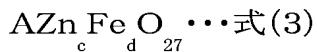


ただし、 $0.03 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $12.9 \leq b \leq 16.3$ である。なお、上記式(2)においてx、a及びbはそれぞれモル比を表す。

[0015] Sr及びBaという2つの原子の共存により磁気特性、特に保磁力を向上することができる。保磁力向上の理由は明らかではないが、Sr及びBaが共存することにより焼結体を構成する結晶粒が微細化しており、この結晶粒微細化が保磁力向上に寄与しているものと解される。

磁気特性向上効果を享受するためには、上記式(2)において、 x を $0.03 \leq x \leq 0.80$ の範囲とすることが望ましい。なお、上記式(2)において $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $12.9 \leq b \leq 16.3$ とする理由は上述の通りである。

[0016] いわゆるZnW型フェライトを採用する場合には、以下の組成式(3)からなる主組成を採用することが望ましい。



ただし、式(3)中、AはSr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1.1 \leq c \leq 2.1$ 、 $13 \leq d \leq 17$ である。なお、上記式(3)においてc及びdはそれぞれモル比を表す。

Znの割合を示すcの望ましい範囲は $1.3 \leq c \leq 1.9$ 、より望ましい範囲は $1.3 \leq c$

≤ 1.7 である。またFeの割合を示すdの望ましい範囲は $14 \leq d \leq 16$ 、より望ましい範囲は $14.5 \leq d \leq 15.5$ である。

なお、ZnW型フェライトにおいても、A元素としてSr及びBaの少なくとも1種を選択することが望ましい。

[0017] 本発明のフェライト磁性材料は、式(1)、(2)、(3)で示した主組成の他に、例えばCaCO₃、SiO₂に起因するCa成分及び／又はSi成分を含有する。さらに、Al成分、W成分、Ce成分、Mo成分及びGa成分のうち少なくともいずれかを含んでいる。具体的には後述する実施例で述べるが、これら成分を含むことにより、保磁力(HcJ)、結晶粒径の調整等を行うことができ、高いレベルで保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を兼備するフェライト焼結磁石を得ることができる。また、本発明の第2副成分を複合して含有させることはもちろんである。

[0018] 第1副成分としてのCa成分、Si成分はCaCO₃、SiO₂換算で、CaCO₃:0.3~3.0wt%、SiO₂:0.2~1.4wt%とする。

CaCO₃が0.3wt%未満、SiO₂が0.2wt%未満では、CaCO₃及びSiO₂の添加効果が不十分である。また、CaCO₃が3.0wt%を超えると磁気特性低下の要因となるCaフェライトを生成するおそれがある。さらに、SiO₂が1.4wt%を超えると、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本発明におけるCa成分、Si成分の量はCaCO₃、SiO₂換算で、CaCO₃:0.3~3.0wt%、SiO₂:0.2~1.4wt%とする。CaCO₃及びSiO₂は、各々、CaCO₃:0.4~1.5wt%、SiO₂:0.2~1.0wt%の範囲で含むことが望ましく、さらにはCaCO₃:0.6~1.2wt%、SiO₂:0.3~0.8wt%の範囲で含むことが望ましい。

第2副成分としてGa成分を選択する場合には、CaCO₃:0~3.0wt%、望ましくは0.2~1.5wt%、さらに望ましくは0.3~1.2wt%とすればよい。

[0019] 次に、第2副成分としてのAl成分、W成分、Ce成分、Mo成分、Ga成分の望ましい量について説明する。

Al成分はAl₂O₃換算でAl₂O₃:0.01~1.5wt%だけ含む。Al₂O₃が0.01wt%未満では添加効果が不十分である。また、Al₂O₃が1.5wt%を超るとW相を主相とすることが困難であるとともに、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本

発明におけるAl成分は Al_2O_3 換算で Al_2O_3 :0.01~1.5wt%だけ含むこととする。

望ましい Al_2O_3 の量は0.1~0.9wt%、さらに望ましい Al_2O_3 の量は0.1~0.5wt%である。

[0020] W成分は WO_3 換算で WO_3 :0.01~0.6wt%だけ含む。 WO_3 が0.01wt%未満では添加効果が不十分である。また、 WO_3 が0.6wt%を超えるとW相を主相とすることが困難になるとともに、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本発明におけるW成分は WO_3 換算で WO_3 :0.01~0.6wt%だけ含むこととする。望ましい WO_3 の量は0.1~0.6wt%、さらに望ましい WO_3 の量は0.1~0.4wt%である。

[0021] Ce成分は CeO_2 換算で CeO_2 :0.001~0.6wt%だけ含む。 CeO_2 が0.001wt%未満では添加効果が不十分である。また、 CeO_2 が0.6wt%を超えるとW相を主相とすることが困難であるとともに、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本発明におけるCe成分は CeO_2 換算で CeO_2 :0.001~0.6wt%だけ含むこととする。望ましい CeO_2 の量は0.01~0.4wt%、さらに望ましい CeO_2 の量は0.01~0.3wt%である。

[0022] Mo成分は MoO_3 換算で MoO_3 :0.001~0.16wt%だけ含む。 MoO_3 が0.001wt%未満では添加効果が不十分である。また、 MoO_3 が0.16wt%を超えるとW相を主相とすることが困難であるとともに、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本発明におけるMo成分は MoO_3 換算で MoO_3 :0.001~0.16wt%だけ含むこととする。望ましい MoO_3 の量は0.005~0.10wt%、さらに望ましい MoO_3 の量は0.01~0.08wt%である。

[0023] Ga成分は Ga_2O_3 換算で Ga_2O_3 :15wt%以下(ただし0を含まず)の範囲で含む。 Ga_2O_3 が15wt%を超えると、Ga成分添加による保磁力向上という効果を享受することが困難になるとともに、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。よって、本発明におけるGa成分は Ga_2O_3 :15wt%以下(ただし0を含まず)、望ましくは0.02~10wt%、より望ましくは0.05~10wt%とする。Ga成分添加による保磁力向上という効果を享受するには、Ga成分を0.001wt%以上の含有させることが望ましい。

また、 Ga_2O_3 の量を0.02~3.0wt%、より望ましくは0.05~2.0wt%とした場合

には、保磁力(HcJ)のみならず、残留磁束密度(Br)の向上も期待できる。特に、4500G以上の残留磁束密度(Br)を維持しつつ、3500Oe以上の保磁力(HcJ)を得たい場合には、 Ga_2O_3 の量を0.02～3.0wt%とすることが有効である。

一方、 Ga_2O_3 の量は3.0～8.0wt%、より望ましくは4.0～7.0wt%とした場合には、4500G近傍、もしくは4600G以上の残留磁束密度(Br)を得つつ、3800Oe以上、さらには4000Oe以上、望ましくは4200Oe以上の保磁力(HcJ)を得ることができる。

[0024] なお、Ca成分は CaCO_3 以外にCaOの形態として添加することができる。Si成分、Al成分も、それぞれ SiO_2 、 Al_2O_3 以外の形態で添加することもできる。W成分、Ce成分、Mo成分、Ga成分についても同様に、 WO_3 、 CeO_2 、 MoO_3 、 Ga_2O_3 以外の形態で添加することもできる。

本明細書では組成によらず酸素のモル比を27と表示してあるが、実際の酸素のモル数は化学量論組成比である27から偏倚していても良い。

[0025] 本発明によるフェライト磁性材料の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。また、本発明は、A元素(Sr, Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素)、Fe、第1副成分及び第2副成分以外の成分の含有を排除するものではない。例えば、 Fe_2W 型フェライトにおいて Fe^{2+} サイト又は Fe^{3+} サイトの一部を他の元素で置換することもできるし、ZnW型フェライトにおいてZnサイト又は Fe^{3+} サイトの一部を他の元素で置換することもできる。

[0026] 本発明のフェライト磁性材料は、前述のように、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することができる。

本発明によるフェライト焼結磁石、ボンド磁石は所定の形状に加工され、以下に示すような幅広い用途に使用される。例えば、フューエルポンプ用、パワーウィンド用、ABS(アンチロック・ブレーキ・システム)用、ファン用、ワイパー用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータとして用いることができる。また、FDDスピンドル用、VTRキャプスタン用、VTR回転ヘッド用、VTRリール用、VTRローディング用、VTRカメラキャプスタン用、

VTRカメラ回転ヘッド用、VTRカメラズーム用、VTRカメラフォーカス用、ラジカセ等キャプスタン用、CD, LD, MDスピンドル用、CD, LD, MDローディング用、CD, LD光ピックアップ用等のOA、AV機器用モータとして用いることができる。また、エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサ駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータとしても用いることができる。さらにまた、ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のFA機器用モータとして用いることも可能である。その他の用途としては、オートバイ用発電器、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネットロン管、MRI用磁場発生装置、CD-ROM用クランバ、ディストリビュータ用センサ、ABS用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ、アイソレータ等に好適に使用される。

[0027] 本発明のフェライト磁石粉末をボンド磁石とする場合には、その平均粒径を0.1～5 μmとすることが望ましい。ボンド磁石用粉末のより望ましい平均粒径は0.1～2 μm、さらに望ましい平均粒径は0.1～1 μmである。

ボンド磁石を製造する際には、フェライト磁石粉末を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中または無磁場中で成形する。バインダとしては、NBR(アクリロニトリルブタジエン)ゴム、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂が好ましい。成形後、硬化を行ってボンド磁石とする。なお、フェライト磁石粉末をバインダと混練する前に、後述する熱処理を施すことが望ましい。

[0028] 本発明のフェライト磁性材料を用いて、磁性層を有する磁気記録媒体を作製することができる。この磁性層は、上述した組成式(1)～(3)で表わされるW型のフェライト相を含む。磁性層の形成には、例えば蒸着法、スパッタ法を用いることができる。スパッタ法で磁性層を形成する場合には、本発明によるフェライト焼結磁石をターゲットとして用いることもできる。なお、磁気記録媒体としては、ハードディスク、フレキシブルディスク、磁気テープ等が挙げられる。

[0029] 次に、本発明のフェライト磁性材料の好適な製造方法について説明する。本発明のフェライト焼結磁石の製造方法は、配合工程、仮焼き工程、粗粉碎工程、微粉碎

工程、磁場中成形工程、成形体熱処理工程及び焼成工程を含む。ここで、微粉碎工程は、第1の微粉碎と第2の微粉碎に分かれ、かつ第1の微粉碎と第2の微粉碎の間に粉末熱処理工程を行う。Ga成分は磁場中成形工程の前に添加されていればよく、具体的には配合工程及び／又は微粉碎工程で添加することができる。なお、ここでは微粉碎工程を2段階で行う場合について言及するが、後述する実施例1-1、1-2で示すように、微粉碎を1段階で行った場合にも本発明による効果を享受することができる。

以下では Fe_2W 型フェライトを得る場合を主体として説明し、適宜、 ZnW 型フェライトを得る場合の条件に言及する。

[0030] <配合工程>

各原料を秤量後、湿式アトライタ、ボールミル等で1～16時間程度混合、粉碎処理する。原料粉末としては酸化物、又は焼結により酸化物となる化合物を用いることができる。なお、以下では SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末及び Fe_2O_3 （ヘマタイト）粉末を用いる例を説明するが、 SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末は炭酸塩として添加する形態のほかに酸化物として添加することもできる。 Fe についても同様で Fe_2O_3 以外の化合物として添加することもできる。さらに、Sr、Ba及びFeを含む化合物を用いることも可能である。なお、 ZnW 型フェライトを得たい場合には、 SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末及び Fe_2O_3 （ヘマタイト）粉末の他に、 ZnO 粉末を準備する。

[0031] この配合工程において、 Ga_2O_3 粉末、さらには CaCO_3 粉末、 SiO_2 粉末を添加することができる。添加量は先に述べた通りである。本発明においてはさらに Cr_2O_3 等の粉末を添加してもよい。ただし、これらの副成分はこの段階で添加することなく、 SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末及び Fe_2O_3 粉末を仮焼きした後に添加することもできる。

各原料の配合比は、最終的に得たい組成に対応させることができるが、本発明はこの形態に限定されない。例えば、 SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末及び Fe_2O_3 粉末のいずれかを、仮焼き後に添加して最終組成になるように調整してもよい。

[0032] <仮焼き工程>

配合工程で得られた混合粉末材料を1100～1400°Cで仮焼きする。この仮焼きを窒素ガスやアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気中で行うことにより、 Fe_2O_3 （ヘマタイト）

ト)粉末中の Fe^{3+} が還元されることにより Fe^{2+} が発生し、 Fe_2W 型フェライトが生成される。但し、この段階で Fe^{2+} の量を十分に確保できなければ、W相の他にM相又はヘマタイト相が存在することになる。なお、W単相のフェライトを得るためにには、酸素分圧を調整することが有効である。酸素分圧を下げると、 Fe^{3+} が還元されて Fe^{2+} が生成しやすくなるからである。

一方、ZnW型フェライトを得る場合には、仮焼きは大気中で行なえばよい。

なお、配合工程において副成分をすでに添加している場合には、仮焼体を所定の粒度に粉碎することによりフェライト磁石粉末とすることもできる。

[0033] <粗粉碎工程>

仮焼体は一般に顆粒状なので、これを粗粉碎することが望ましい。粗粉碎工程では、振動ミル等を用い、平均粒径が $0.5\text{--}10\ \mu\text{m}$ になるまで処理する。ここで得られた粉末を粗粉ということにする。

[0034] <第1の微粉碎工程>

第1の微粉碎工程では粗粉をアライタやボールミル、或いはジェットミルなどによつて、湿式或いは乾式粉碎して平均粒径で $0.08\text{--}0.8\ \mu\text{m}$ 、望ましくは $0.1\text{--}0.4\ \mu\text{m}$ 、より望ましくは $0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$ に粉碎する。この第1の微粉碎工程は、粗粉をなくすこと、さらには磁気特性向上のために焼結後の組織を微細にすることを目的として行うものであり、比表面積(BET法による)としては $20\text{--}25\text{m}^2/\text{g}$ の範囲とするのが望ましい。

粉碎方法にもよるが、粗粉碎粉末をボールミルで湿式粉碎する場合には、粗粉碎粉末200gあたり60~100時間処理すればよい。

保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第1の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末を添加することが望ましい。後述する実施例2で示すように、Ga成分を第1の微粉碎工程に先立って添加した場合には、配合工程又は第2の微粉碎工程で添加した場合よりも保磁力向上の効果が大きい。また第1の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末の他、 CaCO_3 、 SiO_2 、 SrCO_3 、 BaCO_3 等の粉末を添加してもよい。

なお、後述する実施例2では、第1の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末を添加することを、「第1微粉碎時添加」という。

[0035] <粉末熱処理工程>

粉末熱処理工程では、第1の微粉碎で得られた微粉を600～1200°C、より望ましくは700～1000°Cで、1秒～100時間保持する熱処理を行う。

第1の微粉碎を経ることにより0.1 μm未満の粉末である超微粉が不可避的に生じてしまう。超微粉が存在すると後続の磁場中成形工程で不具合が生じることがある。例えば、湿式成形時に超微粉が多いと水抜けが悪く成形できない等の不具合が生じる。そこで、本実施の形態では磁場中成形工程に先立ち熱処理を行う。つまり、この熱処理は、第1の微粉碎で生じた0.1 μm未満の超微粉をそれ以上の粒径の微粉(例えば0.1～0.2 μmの微粉)と反応させることにより、超微粉の量を減少させることを目的として行うものである。この熱処理により超微粉が減少し、成形性を向上させることができる。

[0036] このときの熱処理雰囲気は、仮焼きで生成したFe²⁺が酸化によりFe³⁺となることを避けるために、非酸化性雰囲気とする。本発明における非酸化性雰囲気とは、窒素ガス、Arガス等の不活性ガス雰囲気を含む。また本発明の非酸化性雰囲気は、10vol %以下の酸素の含有を許容する。この程度の酸素の含有であれば、上記温度での保持においてFe²⁺の酸化は無視できる程度である。

熱処理雰囲気の酸素含有量は、1vol%以下、さらには0.1vol%以下であることが望ましい。ZnW型フェライトを得る場合には、このときの熱処理雰囲気も大気中とすればよい。

[0037] <第2の微粉碎工程>

続く第2の微粉碎工程では熱処理された微粉碎粉末をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して0.8 μm以下、望ましくは0.1～0.4 μm、より望ましくは0.1～0.2 μmに粉碎する。この第2の微粉碎工程は、粒度調整やネッキングの除去、添加物の分散性向上を目的として行うものであり、比表面積(BET法による)としては10～20m²/g、さらには10～15m²/gの範囲とするのが望ましい。この範囲に比表面積が調整されると、超微粒子が存在していたとしてもその量は少なく、成形性に悪影響を与えない。つまり、第1の微粉碎工程、粉末熱処理工程及び第2の微粉碎工程を経ることにより、成形性に悪影響を与えること

なく、かつ焼結後の組織を微細化するという要求を満足することができる。

粉碎方法にもよるが、ボールミルで湿式粉碎する場合には、微粉碎粉末200gあたり10～40時間処理すればよい。第2の微粉碎工程を第1の微粉碎工程と同程度の条件で行うと超微粉が再度生成されることになると、第1の微粉碎工程ですでに所望する粒径がほとんど得られていることから、第2の微粉碎工程は、通常、第1の微粉碎工程よりも粉碎条件が軽減されたものとする。ここで、粉碎条件が軽減されているか否かは、粉碎時間に限らず、粉碎時に投入される機械的なエネルギーを基準にして判断すればよい。

保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第2の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末を添加することができる。 Ga_2O_3 粉末の他、 CaCO_3 、 SiO_2 、或いはさらに SrCO_3 や BaCO_3 等の粉末を第2の微粉碎工程に先立って添加してもよい。

なお、後述する実施例2では、第2の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末を添加することを、「第2微粉碎時添加」という。

[0038] 焼成工程において還元効果を発揮するカーボン粉末を、この第2の微粉碎工程に先立って添加することができる。カーボン粉末の添加は、W型フェライトを単相に近い状態(又は单相)で生成させる上で有効である。ここで、カーボン粉末の添加量(以下、「カーボン量」という)は原料粉末に対して0.05～0.7wt%の範囲とする。カーボン量をこの範囲とすることで、後述する焼成工程におけるカーボン粉末の還元剤としての効果を十分に享受することができるとともに、カーボン粉末添加なしの場合よりも高い飽和磁化(σ_s)を得ることができる。本発明における望ましいカーボン量は0.1～0.65wt%、より望ましいカーボン量は0.15～0.6wt%である。なお、添加するカーボン粉末としては、カーボンブラック等の公知の物質を用いることができる。

[0039] 本発明においては、添加されたカーボン粉末が成形体中で偏析するのを抑制するため、ならびに磁場中成形時の配向度を向上させるために、グルコン酸(またはその中和塩もしくはそのラクトン)や一般式 $\text{C}_n(\text{OH})_n\text{H}_{n+2}$ で表される多価アルコールを添加することが望ましい。

分散剤としてグルコン酸を選択する場合には、その添加量を原料粉末に対して0.05～3.0wt%とすればよい。グルコン酸の中和塩の種類は特に限定されず、カルシ

ウム塩やナトリウム塩等を用いることができるが、グルコン酸Caとして添加することが望ましい。グルコン酸Caの望ましい添加量は0.1～2.5wt%、より望ましくは0.1～2.0wt%、より一層望ましくは0.5～1.8wt%である。

また分散剤として多価アルコールを選択する場合には、上記一般式において、炭素数nは4以上とする。炭素数nが3以下であると、カーボン粉末の偏析抑制効果が不十分となる。炭素数nの望ましい値は4～100、より望ましくは4～30、さらに望ましくは4～20、より一層望ましくは4～12である。多価アルコールとしてはソルビトールが望ましいが、2種類以上の多価アルコールを併用してもよい。また、本発明で用いる多価アルコールに加えて、他の公知の分散剤をさらに使用してもよい。

[0040] 上記した一般式は、骨格がすべて鎖式であってかつ不飽和結合を含んでいない場合の式である。多価アルコール中の水酸基数、水素数は一般式で表される数よりも多少少なくてもよい。上記一般式において、飽和結合に限らず不飽和結合を含んでいてもよい。また基本骨格は鎖式であっても環式であってもよいが、鎖式であることが望ましい。また水酸基数が炭素数nの50%以上であれば、本発明の効果は実現するが、水酸基数が多いほうが望ましく、水酸基数と炭素数とが一致することが最も望ましい。この多価アルコールの添加量としては、添加される粉末に対して0.05～5.0wt%、望ましくは0.1～3.0wt%、より望ましくは0.3～2.0wt%とすればよい。なお、添加した多価アルコールのほとんどは磁場中成形工程後に行われる成形体熱処理工程で分解除去される。成形体熱処理工程において分解除去されずに残存した多価アルコールについても、続く焼成工程で分解除去される。

[0041] <磁場中成形工程>

磁場中成形工程は乾式成形又は湿式成形のいずれでも行うことができるが、磁気的配向度を高くするためには、湿式成形で行うことが望ましい。よって、以下では湿式成形用スラリの調製について説明した上で、続く磁場中成形工程の説明を行う。

[0042] 湿式成形を採用する場合は、第2の微粉碎工程を湿式で行い、得られたスラリを濃縮して湿式成形用スラリを調製する。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によつて行えばよい。この際、フェライト磁石粉末が湿式成形用スラリ中の30～80wt%を占めることが望ましい。

次いで、湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は0.1～0.5ton/cm²程度、印加磁場は5～15kOe程度とすればよい。なお、分散媒は水に限らず、非水系のものでもよい。非水系の分散媒を用いる場合には、トルエンやキシレン等の有機溶媒を用いることができる。非水系の分散媒として、トルエン又はキシレンを用いる場合には、オレイン酸等の界面活性剤を添加することが望ましい。

[0043] <成形体熱処理工程>

本工程では、成形体を100～450°C、より望ましくは200～350°Cの低温で、1～4時間保持する熱処理を行う。この熱処理を大気中で行うことにより、Fe²⁺の一部が酸化されてFe³⁺になる。つまり、本工程では、Fe²⁺からFe³⁺への反応をある程度進行させることにより、Fe²⁺量を所定量に制御するのである。

なお、ZnW型フェライトを得る場合には、この成形体熱処理工程は不要である。

[0044] <焼成工程>

続く焼成工程では、成形体を1100～1270°C、より望ましくは1160～1240°Cの温度で0.5～3時間保持して焼成する。焼成雰囲気は、仮焼き工程と同様の理由により、非酸化性雰囲気中にて行う。また、本工程において、第2の微粉碎工程に先立つて添加したカーボン粉末が消失する。

なお、ZnW型フェライトを得る場合には、焼成雰囲気も大気中とすればよい。

[0045] 以上の工程を経ることにより、本発明のW型フェライト焼結磁石を得ることができる。

W型フェライト焼結磁石のうち、Fe₂W型フェライト焼結体によれば、Al成分を含有する場合及び/又はW成分を含有する場合には4.0kG以上の残留磁束密度(Br)ならびに3.0kOe以上の保磁力(HcJ)を兼備することができる。Ce成分を含有する場合及び/又はMo成分を含有する場合には4.6kG以上の残留磁束密度(Br)ならびに3.3kOe以上の保磁力(HcJ)を兼備することができる。Ga成分を含有する場合には4.0kG以上の残留磁束密度(Br)ならびに3.5kOe以上の保磁力(HcJ)を兼備することができる。

またW型フェライト焼結磁石のうち、Ga成分を含有するZnW型フェライト焼結磁石によれば、何ら複雑な雰囲気制御を要することなく、4.5kG以上、さらには4.8kG以上の残留磁束密度(Br)を維持しつつ700Oe以上、さらには720Oe以上の保磁

力(HcJ)を得ることができる。

[0046] また、本発明は得られたW型フェライト焼結磁石を粉碎してフェライト磁石粉末として用いることもできる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。

[0047] 以上、フェライト焼結磁石の製造方法について説明したが、フェライト磁石粉末を製造する場合も同様の工程を適宜採用することができる。本発明によるフェライト磁石粉末は、仮焼体から作製する場合と、焼結体から作製する場合の2つのプロセスにより作製することができる。

仮焼体から作製する場合には、第1副成分(Ca成分、Si成分)及び第2副成分(Al成分、Ce成分、Mo成分、Ga成分)を仮焼き工程の前に添加する。これらが添加された仮焼体は、粗粉碎、粉末熱処理、微粉碎が施されてフェライト磁石粉末となる。このフェライト磁石粉末には、上述した熱処理を施した後にフェライト磁石粉末として実用に供することができる。例えば、粉末熱処理が施されたフェライト磁石粉末を用いてボンド磁石を作製する。このフェライト磁石粉末には、ボンド磁石のみに供されるものではなく、フェライト焼結磁石作製に供することもできる。したがって、フェライト焼結磁石の製造工程中に、フェライト磁石粉末が製造されているということもできる。ただし、ボンド磁石に用いる場合とフェライト焼結磁石に用いる場合とでは、その粒度が異なる場合がある。

[0048] フェライト焼結磁石からフェライト磁石粉末を作製する場合には、焼成工程の前のいずれかの段階で第1副成分(Ca成分、Si成分)及び第2副成分(Al成分、Ce成分、Mo成分、Ga成分)を添加すればよい。上述した工程により得られたフェライト焼結磁石を適宜粉碎することによりフェライト磁石粉末を作製することができる。

以上の通りであり、フェライト磁石粉末としては、仮焼き粉末、仮焼き及び焼成を経た後に粉碎された粉末、仮焼き後に粉碎した後、熱処理された粉末、の形態を包含している。

実施例 1

[0049] 以下、本発明の具体的実施例を説明する。

[0050] [実施例1(実施例1-1、実施例1-2、実施例1-3、実施例1-4、実施例1-5)]

実施例1-1は副成分としてAl成分を添加した実験例、実施例1-2は副成分として

W成分を添加した実験例、実施例1-3は副成分としてCe成分を添加した実験例、実施例1-4は副成分としてMo成分を添加した実験例である。

[0051] <実施例1-1>

以下の手順に従ってフェライト焼結磁石を作製した。

原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末(1次粒子径:0.3 μm)、 SrCO_3 粉末(1次粒子径:2 μm)を準備した。この原料粉末を、上記式(1)のa, bの値が最終的に図1になるよう秤量した。なお、式(1)中、 Fe^{2+} は仮焼により発生する。つまり、配合時にはa=0であるが、仮焼後にaになる分を考慮して Fe_2O_3 粉末の秤量を行った。

秤量後、湿式ボールミルで16時間混合、粉碎した。次いで、粉碎粉末を乾燥して整粒した後、 N_2 ガス雰囲気中、1350°C、1時間仮焼し、粉末状の仮焼体を得た。その仮焼体を乾式振動ミルにより、10分間粉碎して平均粒径1 μmの粗粉とした。秤量後、湿式ボールミルで16時間混合、粉碎した。次いで、粉碎粉末を乾燥して整粒した後、 N_2 ガス雰囲気中、1350°C、1時間仮焼し、粉末状の仮焼体を得た。その仮焼体を乾式振動ミルにより、10分間粉碎して平均粒径1 μmの粗粉とした。

[0052] 続いて、この粗粉に対し、 CaCO_3 粉末(1次粒子径:1 μm)、 SiO_2 粉末(1次粒子径:0.01 μm)、 Al_2O_3 粉末(1次粒子径:0.5 μm)を図1に示す量だけ添加し、ボールミルを用いて40時間湿式粉碎してスラリを得た。なお、スラリ中の仮焼粉末の量は33wt%である。次に、粉碎終了後のスラリを遠心分離器で濃縮し、湿式成形用スラリを作製した。この湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界(縦磁場)は12kOe(1000kA/m)であり、成形体は直径30mm、高さ15mmの円柱状である。

この成形体を250°Cで3時間大気中に保持する熱処理を施した後、 N_2 ガス雰囲気中で昇温速度5°C/分、最高温度1200°Cで1時間焼成し焼結体を得た。得られた焼結体の組成を理学電機(株)の蛍光X線定量分析装置SIMULTIX3550を用いて測定した(以下の実施例でも同様)。

次いで得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場25kOeのBHトレーを用いて、以下の要領で磁気特性を評価した。その結果を、図1～図4に示す。

[0053] 図1、図2に示すように、aの値が2.0、 CaCO_3 が1.0wt%、 SiO_2 が0.5wt%及び

Al_2O_3 が0.5wt%の場合において、bの値が13.0未満では保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また16.4以上になると残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。これに対して、bの値が13.0～16.2の範囲では、3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.4kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0054] 図1、図3に示すようにaの値が1.9、bの値が16.2、 CaCO_3 が1.0wt%及び Al_2O_3 が0.3wt%の場合において、 SiO_2 が0.5wt%未満では保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また1.5wt%以上では保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。これに対して、 SiO_2 が0.5～1.0wt%の範囲では、3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.4kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0055] 次に、図1、図4に示すようにaの値が2.1、bの値が15.8、 CaCO_3 が1.0wt%及び SiO_2 が0.5wt%の場合において、 Al_2O_3 を添加することにより保磁力(HcJ)を変動させることができる。特に、 CaCO_3 及び SiO_2 のみでは2.8kOe程度までしか保磁力(HcJ)を向上できなかったのに対して、 Al_2O_3 の添加により4kOeを超える保磁力(HcJ)を実現できる。ただし、 Al_2O_3 量が増えすぎると残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。そこで本発明では、Al成分を Al_2O_3 換算値で0.01～1.5wt%とする。なお、 Al_2O_3 量が0.1～1.5wt%の範囲では、W相を主相としつつ、3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.4kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0056] <実施例1-2>

Fe_2O_3 粉末(1次粒子径:0.3μm)、 SrCO_3 粉末(1次粒子径:2μm)を、上記式(1)のa、bの値が最終的に図5になるように秤量した以外は実施例1-1と同様の条件で仮焼体を得て、平均粒径1μmの粗粉とした。

この粗碎に対し、 CaCO_3 粉末(1次粒子径:1μm)、 SiO_2 粉末(1次粒子径:0.01μm)、 WO_3 粉末(1次粒子径:0.5μm)を図5に示す量だけ添加した以外は実施例1-1と同様の条件で焼結体を得て、実施例1-1と同様の条件で磁気特性を評価した。その結果を、図5～図8に示す。

[0057] 図5、図6に示すように、aの値が2.0、 CaCO_3 が0.7wt%、 SiO_2 が0.45wt%及び WO_3 が0.1wt%の場合において、bの値が13.2未満では保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また16.4以上になると残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。これ

に対して、bの値が13. 2～16. 2の範囲では、3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4. 4kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0058] 図5、図7に示すようにaの値が1. 9、bの値が16. 2、 CaCO_3 が0. 7wt%及び WO_3 が0. 1wt%の場合において、 SiO_2 が0. 45wt%未満では保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また1. 50wt%以上では保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。これに対して、 SiO_2 が0. 45～0. 90wt%の範囲では、3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4. 4kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0059] 次に、図5、図8に示すようにaの値が2. 0、bの値が16. 0、 CaCO_3 が0. 7wt%及び SiO_2 が0. 45wt%の場合において、 WO_3 を添加することにより保磁力(HcJ)を向上することができる。特に、 CaCO_3 及び SiO_2 を添加したのみでは3. 0kOe未満の保磁力(HcJ)しか得られなかったのに対して、 WO_3 の添加により3kOeを超える保磁力(HcJ)を実現できる。ただし、 WO_3 量が増えると残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。そこで本発明では、W成分を WO_3 換算値で0. 01～0. 6wt%とする。なお、 WO_3 量が0. 01～0. 6wt%の範囲では、3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4. 4kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0060] <実施例1-3>

Fe_2O_3 粉末(1次粒子径:0. 3μm)、 SrCO_3 粉末(1次粒子径:2μm)を、上記(1)式のa, bの値が最終的に図9になるように秤量した以外は実施例1-1と同様の条件で仮焼体を得て、平均粒径1μmの粗粉とした。

続いて、粗粉を微粉碎した。微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎は粗粉210gに対して水400mlを添加して88時間処理するというものである。第1の微粉碎後に、微粉を N_2 ガス雰囲気中、800°Cで1時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は5°C/分とした。続いて、ボールミルを用いて25時間湿式粉碎する第2の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第2の微粉碎前に、上記熱処理がなされた微粉碎粉末に対し、ソルビトール(1次粒子径:10μm)を0. 9wt%、さらに CaCO_3 粉末(1次粒子径:1μm)、 SiO_2 粉末(1次粒子径:0. 01μm)、 CeO_2 粉末(1次粒子径:0. 8μm)を図9に示す量だけ添加し、ボールミルを用いて40時間湿式粉碎してスラリを

得た(スラリ中の仮焼粉末の量は33wt%である)。これらの点を除けば、実施例1-1と同様の条件で焼結体を得て、実施例1-1と同様の条件で磁気特性を評価した。その結果を、図9～図12に示す。

[0061] 図9、図10に示すように、aの値が2.0、 CaCO_3 が0.7wt%、 SiO_2 が0.6wt%及び CeO_2 が0.1wt%の場合において、bの値が小さくなりすぎると保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また大きくなりすぎると残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。しかし、bの値が12.9～16.3の範囲内において、3.3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.6kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0062] 図9、図11に示すようにaの値が1.9、bの値が16.2、 CaCO_3 が0.7wt%及び CeO_2 が0.1wt%の場合において、 SiO_2 の量が少なくなりすぎると保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また多くなりすぎると保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。しかし、 SiO_2 が0.2～1.4wt%の範囲内において、3.3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.6kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

次に、図9、12に示すようにaの値が2.0、bの値が16.0、 CaCO_3 が0.7wt%及び SiO_2 が0.6wt%の場合において、 CeO_2 を添加することにより保磁力(HcJ)を変動させることができる。特に、 CeO_2 量が0.001～0.6wt%の範囲内において、3.3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.6kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0063] <実施例1-4>

Fe_2O_3 粉末(1次粒子径:0.3μm)、 SrCO_3 粉末(1次粒子径:2μm)を、上記式(1)のa、bの値が最終的に図13になるように秤量した以外は実施例1-1と同様の条件で仮焼体を得て、平均粒径1μmの粗粉とした。

続いて、実施例1-3と同様の条件で、ポールミルにより2段階で微粉碎を行った。第2の微粉碎前に、ソルビトールを0.9wt%、 CaCO_3 粉末(1次粒子径:1μm)、 SiO_2 粉末(1次粒子径:0.01μm)、 MoO_3 粉末(1次粒子径:0.8μm)を図13に示す量だけ添加した以外は実施例1-3と同様の条件で焼結体を得て、実施例1-1と同様の条件で磁気特性を評価した。その結果を、図13～図16に示す。

[0064] 図13、図14に示すように、aの値が2.0、 CaCO_3 が0.7wt%、 SiO_2 が0.6wt%及

び MoO_3 が0.02wt%の場合において、bの値が小さくなりすぎると保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また大きくなりすぎると残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。しかし、bの値が12.9～16.3の範囲内において、3.3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.6kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0065] 図13、図15に示すようにaの値が1.9、bの値が16.2、 CaCO_3 が0.7wt%及び MoO_3 が0.02wt%の場合において、 SiO_2 の量が少なくなりすぎると保磁力(HcJ)の低下が顕著となり、また多くなりすぎると保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)の低下が顕著となる。しかし、 SiO_2 が0.2～1.4wt%の範囲内において、3.3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.6kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

次に、図13、図16に示すようにaの値が2.1、bの値が15.8、 CaCO_3 が0.7wt%及び SiO_2 が0.6wt%の場合において、 MoO_3 を添加することにより保磁力(HcJ)を変動させることができる。特に、 MoO_3 量が0.001～0.16wt%の範囲内において、3.3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.6kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

[0066] 実施例1-1、実施例1-2、実施例1-3、実施例1-4にて示したように、 CaCO_3 、 SiO_2 及び本発明が推奨する副成分(Al_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 、 MoO_3)を添加する場合において、 CaCO_3 、 SiO_2 及び上記副成分、ならびに上記組成式(1)におけるa及びbを特定することにより、保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を高いレベルで兼備させることができる。

[0067] <実施例1-5>

本発明が推奨する副成分(Al_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 、 MoO_3)を複合して含有させた以外は、実施例1-3と同様の条件で焼結体を作製し、実施例1-1と同様の条件で磁気特性を評価した。その結果を図13に示す。

図13に示すように、 Al_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 、 MoO_3 を種々の組み合わせで複合添加した場合にも、保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を高いレベルで兼備することができた。

[0068] 図1、図5、図9、図13に示した組成について得られた焼結体の構成相をX線回折により観察した。その結果を図1、図5、図9、図13に示す。

図1に示すように、 Al_2O_3 が1.5wt%まではW相がモル比で70%以上であった。また、 Al_2O_3 が2.0wt%以上になるとM相、スピネル相(図1では「S相」と表記)を含み、W相を含んでいてもモル比で70%未満であった。

図5、図9に示すように、 WO_3 及び CeO_2 については、その添加量が0.5wt%まではW相がモル比で70%以上であった。また、 WO_3 が0.7wt%以上になるとヘマタイト相(図5では「H相」と表記)またはM相を含み、W相を含んでいてもモル比で70%未満であった。

また図13に示すように、 MoO_3 が0.15wt%まではW相がモル比で70%以上であった。 MoO_3 が0.20wt%になるとヘマタイト相(図13では「H相」と表記)を含み、W相を含んでいてもモル比で70%未満であった。

[0069] なお、X線回折の条件は以下の通りである。

X線発生装置:3kW、管電圧:45kV、管電流:40mA

サンプリング幅:0.02deg、走査速度:4.00deg/min

発散スリット:1.00deg、散乱スリット:1.00deg

受光スリット:0.30mm

[0070] 図17に示す組成について得られた焼結体の平均結晶粒径を測定した。その結果を図17に示す。図17に示すように副成分の添加量と平均結晶粒径には関連があり、添加量を変えることにより平均結晶粒径が変動することがわかる。本発明が推奨する副成分(Al_2O_3 、 WO_3 、 CeO_2 、 MoO_3)の量が本発明の範囲内にあると、平均結晶粒径が0.8μm以下、さらには0.6μm以下という微細な結晶粒とすることができる。なお、焼結体のA面(a軸とc軸が含まれる面)を鏡面研磨後酸エッチングし、SEM(走査型電子顕微鏡)写真を撮影し、個々の粒子を認識した後、画像解析により個々の粒子の重心を通る最大径を求め、それを焼結体の結晶粒径とした。そして、平均結晶粒径は1試料あたり100個程度の結晶粒について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値とした。

[0071] <比較例>

図18に示す組成の焼結体を作製し、磁気特性を測定したところ、3kOe以上の保磁力(HcJ)及び4.4kG以上の残留磁束密度(Br)という特性を兼備することができ

なかつた。

以上説明したように、本発明によれば、副成分をも考慮した最適な組成を有し、保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を高いレベルで兼備することのできるフェライト磁性材料を得ることができる。

実施例 2

[0072] [実施例2(実施例2-1、実施例2-2、実施例2-3、実施例2-4)]

実施例2-1、実施例2-2及び実施例2-3は、A元素としてSr及びBaを選択し、かつ副成分としてGa成分を添加した実験例である。原料粉末の配合時に、実施例2-1では CaCO_3 粉末を添加したが、実施例2-2では CaCO_3 粉末を添加しなかつた。実施例2-3ではA元素としてSrを選択し、上記式(1)のbの値と磁気特性との関係を観察した。実施例2-4では、A元素としてSr及びBaを選択し、Ga成分とAl成分を複合添加した実験例である。

[0073] <実施例2-1>

まず、原料粉末として、 $\text{Fe}_{2}\text{O}_{3}$ 粉末(1次粒子径:0.3 μm)、 SrCO_3 粉末(1次粒子径:2 μm)及び BaCO_3 粉末(1次粒子径:0.05 μm)を準備した。この原料粉末を図19のような配合組成となるように秤量した後、 CaCO_3 粉末(1次粒子径:1 μm)を0.33wt%添加し湿式アトライタで2時間混合、粉碎し、仮焼条件を1300°Cで1時間保持とした以外は、実施例1-1と同様の条件で仮焼体を得て、平均粒径1 μmの粗粉とした。

[0074] 続いて、副成分の種類及び量を以下のように設定した以外は実施例1-3と同様の条件で、ボールミルにより2段階で微粉碎を行った。第2の微粉碎時に、上記熱処理がなされた微粉碎粉末に対し SiO_2 粉末(1次粒子径:0.01 μm)を0.6wt%、 CaCO_3 粉末(1次粒子径:1 μm)を0.35wt%、 SrCO_3 粉末(1次粒子径:2 μm)を0.7wt%、 BaCO_3 粉末(1次粒子径:0.05 μm)を1.4wt%、カーボン粉末(1次粒子径:0.05 μm)を0.4wt%それぞれ添加するとともに、多価アルコールとしてソルビトール(1次粒子径:10 μm)を1.2wt%添加した。これらに加えて、 Ga_2O_3 粉末(1次粒子径:2 μm)を0~16.0wt%添加した。

[0075] 第2の微粉碎を施して得られたスラリを実施例1-1と同様の条件で磁場中成形を行

い、得られた成形体を大気中にて300°Cで3時間熱処理した後、N₂ガス雰囲気中、昇温速度5°C／分、最高温度1190°Cで1時間焼成して焼結体を得た。

[0076] 次いで、得られた焼結体を実施例1-1と同様の条件で加工し、実施例1-1と同様の条件で磁気特性を評価した。その結果をGa成分添加量(Ga₂O₃添加量)と対応させて図19～図21に示す。

[0077] 図20にGa成分添加量と保磁力(HcJ)の関係を、図21にGa成分添加量と残留磁束密度(Br)の関係を示す。またGa成分添加量が0～6.0wt%の試料について、保磁力(HcJ)と残留磁束密度(Br)の関係を図22に示す。

図20に示すように、Ga成分を添加することにより、保磁力(HcJ)が向上することがわかる。ただし、Ga成分添加による保磁力向上の効果にはピークが存在しており、Ga成分の添加量が16.0wt%の場合にはGa成分を添加しない場合と同等の保磁力(HcJ)を示す。

ここで、図21を見ると、Ga成分の添加量が16.0wt%の場合には残留磁束密度(Br)が3800G未満まで低下してしまうが、Ga成分を15wt%以下(ただしOを含まず)の範囲内で含有させた場合には、4000G以上、さらには4500G以上という高い残留磁束密度(Br)を得ている。

[0078] 以上の結果より、本発明では、Ga成分の添加量を15wt%以下(ただしOを含まず)とする。Ga成分を15wt%以下(ただしOは含まず)の範囲内で含有させることにより、3500Oe以上の保磁力(HcJ)及び4000G以上の残留磁束密度(Br)を兼備することができる。また、Ga成分を0.1～8.0wt%の範囲内で含有させることにより、3500Oe以上の保磁力(HcJ)及び4500G以上の残留磁束密度(Br)を兼備することができる。

[0079] 続いて、Ga成分を添加していない試料、Ga成分を2.0wt%、4.0wt%、7.0wt%添加した試料について、焼結体の平均結晶粒径を測定した。その結果を図19に示す。なお、平均結晶粒径の測定条件は上述の通りである。

図19から、Ga成分を添加した試料は、Ga成分を添加していない試料よりも平均結晶粒径が微細であること、平均結晶粒径が微細なほど高い保磁力(HcJ)を得ていることが確認できた。

[0080] <実施例2-2>

配合時に CaCO_3 粉末を添加せず、かつ第2の微粉碎時の Ga_2O_3 粉末(1次粒子径:2 μ m)の添加量を0~8. 0wt%とし、また Ga_2O_3 粉末以外の第2の微粉碎時の添加物の種類及び添加量を以下のように設定した以外は実施例2-1と同様の条件で焼結体を作製した。

SiO_2 粉末(1次粒子径:0. 01 μ m):0. 6wt%

CaCO_3 粉末(1次粒子径:1 μ m):0. 7wt%

SrCO_3 粉末(1次粒子径:2 μ m):0. 35wt%

BaCO_3 粉末(1次粒子径:0. 05 μ m):1. 4wt%

カーボン粉末(1次粒子径:0. 05 μ m):0. 4wt%

ソルビトール(1次粒子径:10 μ m):1. 2wt%

[0081] さらに得られた試料について、実施例2-1と同様にして保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定するとともに、実施例2-1と同様に組成分析を行った。その結果を図19に示す。また実施例2-2で得られた試料について、Ga成分添加量と保磁力(HcJ)の関係を図23に、Ga成分添加量と残留磁束密度(Br)の関係を図24に、保磁力(HcJ)と残留磁束密度(Br)の関係を図25にそれぞれ示す。なお、図25中、各プロットの近辺に示した値はGa成分添加量である。

[0082] 図23~図25から、実施例2-2でも、実施例2-1と同様の傾向が確認できた。また図23、図24から、Ga成分の添加量が0. 02~3. 0wt%の範囲では、残留磁束密度(Br)の低下を何ら招くことなく保磁力(HcJ)が向上することがわかった。

[0083] <実施例2-3>

A元素としてSrを選択し、上記式(1)のbが図19の値となるように秤量した以外は実施例2-1と同様の条件で焼結体を作製した。さらに得られた試料について、実施例2-1と同様にして保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定するとともに、実施例2-1と同様に組成分析を行った。その結果を図19に示す。

図19から、bが12. 9~16. 3の範囲内にあるときに、3400Oe以上の保磁力(HcJ)及び4000G以上の残留磁束密度(Br)を兼備できることが確認できた。

[0084] <実施例2-4>

A元素としてSr及びBaを選択し、Ga成分とAl成分を複合添加した以外は、実施例1—3と同様の条件で焼結体を作製し、実施例2—1と同様の条件で磁気特性を評価した。その結果を図19に示す。なお、Al成分として用いた Al_2O_3 粉末の1次粒子径は0.5 μmである。

図19に示すように、Ga成分とAl成分を複合添加した場合にも、保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を高いレベルで兼備することができた。

[0085] 実施例2—1、実施例2—2、実施例2—3、実施例2—4で得られた焼結体の相状態をX線回折により同定した。その結果、すべての焼結体はM相を含んでいたが、モル比で5—20%程度であり、W主相であることが確認できた。なお、X線回折の条件は実施例1と同じである。

実施例 3

[0086] [実施例3(実施例3—1、実施例3—2、実施例3—3)]

実施例3では、Ga成分を添加するタイミングを以下のように設定し、Ga成分の添加タイミングと磁気特性の関係を確認した。

実施例3—1: Ga成分を原料粉末の配合時に添加した。

実施例3—2: Ga成分を第2微粉碎時に添加した。

実施例3—3: Ga成分を第1微粉碎時に添加した。

[0087] <実施例3—1>

Ga_2O_3 粉末(1次粒子径:2 μm)を配合時に2.0—6.0wt%添加するとともに、第2の微粉碎時に、 SiO_2 粉末(1次粒子径:0.01 μm)を0.6wt%、 CaCO_3 粉末(1次粒子径:1 μm)を0.7wt%、 SrCO_3 粉末(1次粒子径:2 μm)を0.35wt%、 BaCO_3 粉末(1次粒子径:0.05 μm)を1.4wt%、カーボン粉末(1次粒子径:0.05 μm)を0.4wt%それぞれ添加した以外は、実施例2—1と同様の条件で焼結体を作製した。

[0088] <実施例3—2>

Ga_2O_3 粉末(1次粒子径:2 μm)の添加のタイミングを第2微粉碎時とした以外は、実施例3—1と同様の条件で焼結体を作製した。

[0089] 実施例3—1、実施例3—2で得られた焼結体について、実施例1と同様の条件で保

磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定した。その結果を図26～図28にそれぞれ示す。また実施例1と同様に組成分析を行った。その結果を図26に示す。

[0090] 図27に示すように、Ga成分を配合時に添加した場合及び微粉碎時に添加した場合のいずれにおいても、Ga成分添加による保磁力向上の効果が確認できたが、微粉碎時に添加した場合の方が高い保磁力(HcJ)を得ることができた。

また図28に示すように、残留磁束密度(Br)についてもGa成分を微粉碎時に添加した場合の方が、配合時に添加した場合よりも高い値を示した。

以上の結果から、Ga成分の添加タイミングは、微粉碎時が特に望ましいことがわかった。

[0091] <実施例3-3>

第1の微粉碎時に Ga_2O_3 粉末(1次粒子径: $2\ \mu\text{m}$)を4.0wt%添加した以外は、実施例3-2と同様の条件で焼結体を作製した。

実施例3-3で得られた試料について、実施例1と同様の条件で保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定した。その結果を図26に示す。

[0092] 図26中、Ga成分の添加量が4.0wt%である3つの試料を比較すると、第1微粉碎時にGa成分を添加した試料、第2微粉碎時にGa成分を添加した試料、配合時にGa成分を添加した試料の順に保磁力(HcJ)が高いことがわかる。また残留磁束密度(Br)についても実施例3-2、実施例3-3で得られた試料の方が、実施例3-1で得られた試料よりも高い値を示した。

以上の結果から、Ga成分の添加のタイミングは配合時よりも微粉碎時が望ましく、特に第1微粉碎時にGa成分を添加することにより、より一層の高保磁力化が期待できることが確認できた。

実施例 4

[0093] [実施例4(実施例4-1、実施例4-2)]

仮焼後に添加する SrCO_3 及び BaCO_3 の添加量による特性の影響を確認するために行なった実験を実施例4として示す。

<実施例4-1>

第2の微粉碎時に、 SiO_2 粉末(1次粒子径: $0.01\ \mu\text{m}$)を0.6wt%、 CaCO_3 粉末(

1次粒子径:1 μm)を0.35wt%、カーボン粉末(1次粒子径:0.05 μm)を0.4wt%、ソルビトール(1次粒子径:10 μm)を1.2wt%、 Ga_2O_3 粉末(1次粒子径:2 μm)を6.0wt%添加するとともに、図29に示す量の SrCO_3 粉末(1次粒子径:2 μm)、 BaCO_3 粉末(1次粒子径:0.05 μm)を添加した以外は、実施例2-1と同様の条件で焼結体を作製した。

<実施例4-2>

第2の微粉碎時の SiO_2 粉末(1次粒子径:0.01 μm)添加量を0.45wt%とした以外は、実施例4-1と同様の条件で焼結体を作製した。

[0094] 実施例4-1、及び実施例4-2で得られた焼結体について、実施例1と同様の条件で保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定した。その結果を図29に示す。また、得られた焼結体について、実施例1と同様に組成分析を行った。その結果を図29に示す。

[0095] 図29に示すように、第2の微粉碎時の添加物を調整することにより、残留磁束密度(Br)及び保磁力(HcJ)の値が変動するが今回の検討範囲ではすべての点で高い特性が得られた。

実施例 5

[0096] [実施例5(実施例5-1、実施例5-2、実施例5-3)]

以上の実施例1～4は Fe_2W 型フェライトに関するものであったが、式(3)で示したZnW型フェライトに本発明が推奨する副成分を添加した場合の効果を確認するために行なった実験を実施例5として示す。

<実施例5-1>

原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末(1次粒子径:0.3 μm)、 SrCO_3 粉末(1次粒子径:2 μm)及び ZnO 粉末(1次粒子径:0.8 μm)を準備した。この原料粉末を最終組成が $\text{SrZn}_{1.5}\text{Fe}_{15}$ となるように秤量した後、湿式アトライタで2時間混合、粉碎した。

次いで、大気中で仮焼を行った。仮焼温度、保持時間、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は実施例2と同様である。

[0097] 続いて、実施例2と同様の条件で振動ミルにより解碎を行った。

次の微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎の前に、多価アルコ

ールとしてソルビトール(1次粒子径:10 μm)を1.2wt%添加した以外は、実施例2と同様の条件で第1の微粉碎を行なった。

第1の微粉碎後に、微粉碎粉末を大気中、800°Cで1時間保持する条件で熱処理を行なった。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は実施例2と同様である。

続いて、ボールミルを用いて湿式粉碎する第2の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第2の微粉碎前に、上記熱処理がなされた微粉碎粉末に対しSiO₂粉末(1次粒子径:0.01 μm)を0.6wt%、CaCO₃粉末(1次粒子径:1 μm)を0.35wt%、ソルビトール(1次粒子径:10 μm)を1.2wt%添加した。これらに加えて、Ga₂O₃粉末(1次粒子径:2 μm)を0~0.8wt%添加した。

[0098] 第2の微粉碎を施して得られたスラリを遠心分離器で濃縮し、濃縮された湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行なった。なお、印加した磁界(縦磁場)は12kOe(1000kA/m)であり、成形体は直径30mm、高さ15mmの円柱状である。なお、いずれの成形においても不具合が生じなかった。この成形体を大気中で乾燥させた後、昇温速度5°C/分、最高温度1240°Cで1時間焼成して焼結体を得た。

[0099] 実施例5-1で得られた焼結体について、実施例1と同様の条件で保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定した。その結果を図30に示す。

図30に示すように、ZnW型フェライトにGa成分を添加した場合にも、残留磁束密度(Br)の低下を抑制しつつ、保磁力(HcJ)を向上させることができた。

[0100] <実施例5-2>

原料粉末を最終組成がSrZn_{1.3}Fe₁₄となるように秤量し、かつGa₂O₃粉末に代えてAl₂O₃粉末(1次粒子径:0.5 μm)を0~1.5wt%添加した以外は、実施例5-1と同様の条件で焼結体を作製した。

[0101] <実施例5-3>

原料粉末を最終組成がSrZn_{1.2}Fe₁₃となるように秤量し、かつGa₂O₃粉末及びAl₂O₃粉末を複合添加した以外は、実施例5-1と同様の条件で焼結体を作製した。

[0102] 実施例5-2及び実施例5-3で得られた焼結体について、実施例1と同様の条件で保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定した。その結果を図30に示す。

図30に示すように、ZnW型フェライトにAl成分を添加することにより、保磁力(HcJ)を向上させることができた。

図面の簡単な説明

[0103] [図1]実施例1-1で作製した磁石の組成ならびに磁気特性を示す図表である。

[図2] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=2. 0、b=12. 6～16. 6)で表される主組成を有する焼結体のbと保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図3] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=1. 9、b=16. 2)で表される主組成を有する焼結体の SiO_2 量と保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図4] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=2. 1、b=15. 8)で表される主組成を有する焼結体の Al_2O_3 量と保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図5]実施例1-2で作製した磁石の組成ならびに磁気特性を示す図表である。

[図6] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=2. 0、b=12. 4～16. 6)で表される主組成を有する焼結体のbと保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図7] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=1. 9、b=16. 2)で表される主組成を有する焼結体の SiO_2 量と保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図8] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=2. 0、b=16. 0)で表される主組成を有する焼結体の WO_3 量と保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図9]実施例1-3で作製した磁石の組成ならびに磁気特性を示す図表である。

[図10] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=2. 0、b=12. 4～16. 6)で表される主組成を有する焼結体のbと保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図11] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=1. 9、b=16. 2)で表される主組成を有する焼結体の SiO_2 量と保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図12] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=2. 0、b=16. 0)で表される主組成を有する焼結体の CeO_2 量と保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図13]実施例1-4で作製した磁石の組成ならびに磁気特性を示す図表である。

[図14] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=2. 0、b=12. 4～16. 6)で表される主組成を有する焼結体のbと保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図15] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{2+} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{3+} \text{O}_{27}$ (ただし、a=1. 9、b=16. 2)で表される主組成を有する焼

結体の SiO_2 量と保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図16] $\text{SrFe}_{\frac{a}{2}}^{\text{2+}} \text{Fe}_{\frac{b}{27}}^{\text{3+}} \text{O}_{27}$ (ただし、a=2.1、b=15.8)で表される主組成を有する焼結体の MoO_3 量と保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図17]副成分の添加量と平均結晶粒径との関係を示す図表である。

[図18]副成分として比較例の磁石組成、磁気特性ならびに組織を示す図表である。

[図19]実施例2-1～実施例2-4で作製した磁石の組成ならびに磁気特性を示す図表である。

[図20]実施例2-1における、Ga成分添加量と保磁力(HcJ)の関係を示すグラフである。

[図21]実施例2-1における、Ga成分添加量と残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図22]実施例2-1における、保磁力(HcJ)と残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図23]実施例2-2における、Ga成分添加量と保磁力(HcJ)の関係を示すグラフである。

[図24]実施例2-2における、Ga成分添加量と残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図25]実施例2-2における、保磁力(HcJ)と残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図26]Ga成分の添加タイミングと磁気特性との関係を示す図表である。

[図27]実施例3-1、実施例3-2で得られた焼結体について、Ga成分添加量と保磁力(HcJ)の関係を示すグラフである。

[図28]実施例3-1、実施例3-2で得られた焼結体について、Ga成分添加量と残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図29]実施例4-1、実施例4-2で作製した磁石の組成ならびに磁気特性を示す図表である。

[図30]ZnW型の主組成を有する焼結体にGa成分及び／又はAl成分を添加した場合の磁気特性を示す図表である。

請求の範囲

[1] 組成式 $AFe_a^{2+} Fe_b^{3+} O_{27}$ (ただし、AはSr, Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1.5 \leq a \leq 2.1$ 、 $12.9 \leq b \leq 16.3$)で表される組成物を主成分とし、第1副成分として、Ca成分($CaCO_3$ 換算で0.3~3.0wt%)及び/又はSi成分(SiO_2 換算で0.2~1.4wt%)を含有し、且つ、第2副成分として、Al成分(Al_2O_3 換算で0.01~1.5wt%)、W成分(WO_3 換算で0.01~0.6wt%)、Ce成分(CeO_2 換算で0.001~0.6wt%)、Mo成分(MoO_3 換算で0.001~0.16wt%)、Ga成分(Ga_2O_3 換算で0.001~15wt%)の少なくとも1種以上含有することを特徴とするフェライト磁性材料。

[2] 前記Al成分の含有量は Al_2O_3 換算で0.1~0.9wt%であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[3] 前記W成分の含有量は WO_3 換算で0.1~0.6wt%であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[4] 前記Ce成分の含有量は CeO_2 換算で0.01~0.4wt%であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[5] 前記Mo成分の含有量は MoO_3 換算で0.005~0.10wt%であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[6] 前記Ga成分の含有量は Ga_2O_3 換算で0.02~8.0wt%であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[7] 前記組成式において、 $1.6 \leq a \leq 2.0$ 、 $13.5 \leq b \leq 16.2$ であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[8] 前記A元素としてSr及びBaが共存することを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[9] 前記フェライト磁性材料は、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[10] 前記フェライト磁性材料は、六方晶W型フェライトが主相をなすことを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[11] 前記フェライト磁性材料は、3. 0kOe以上の保磁力及び4. 0kG以上の残留磁束密度を兼備することを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[12] 前記フェライト磁性材料は、3. 3kOe以上の保磁力及び4. 6kG以上の残留磁束密度を兼備することを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

[13] 六方晶W型フェライトが主相をなし、Ga成分を $\text{Ga}_{\frac{2}{3}}\text{O}_3$ 換算で15wt%以下(ただし0を含まず)含有することを特徴とするフェライト磁性材料。

[14] 前記フェライト磁性材料は、組成式 $\text{AFe}_{\frac{a}{2}}\text{Fe}_{\frac{b}{3}}\text{O}_{\frac{27}{2}}$ (ただし、AはSr, Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1. 5 \leq a \leq 2. 1$ 、 $12. 9 \leq b \leq 16. 3$)で表される組成物を主成分とすることを特徴とする請求項13に記載のフェライト磁性材料。

[15] 前記フェライト磁性材料は、組成式 $\text{AZn}_{\frac{c}{2}}\text{Fe}_{\frac{d}{3}}\text{O}_{\frac{27}{2}}$ (ただし、AはSr, Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1. 1 \leq c \leq 2. 1$ 、 $13 \leq d \leq 17$)で表される組成物を主成分とすることを特徴とする請求項13に記載のフェライト磁性材料。

[16] 前記Ga成分の含有量は $\text{Ga}_{\frac{2}{3}}\text{O}_3$ 換算で0. 02～3. 0wt%であることを特徴とする請求項14または15に記載のフェライト磁性材料。

[17] 前記Ga成分の含有量は $\text{Ga}_{\frac{2}{3}}\text{O}_3$ 換算で3. 0～8. 0wt%であることを特徴とする請求項14または15に記載のフェライト磁性材料。

[18] 組成式 $\text{AFe}_{\frac{a}{2}}\text{Fe}_{\frac{b}{3}}\text{O}_{\frac{27}{2}}$ (ただし、AはSr, Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1. 5 \leq a \leq 2. 1$ 、 $12. 9 \leq b \leq 16. 3$)で表される組成物を主成分とし、第1副成分として、Ca成分(CaCO_3 換算で0. 3～3. 0wt%)及び／又はSi成分(SiO_2 換算で0. 2～1. 4wt%)を含有し、且つ、第2副成分として、Al成分(Al_2O_3 換算で0. 01～1. 5wt%)、W成分(WO_3 換算で0. 01～0. 6wt%)、Ce成分(CeO_2 換算で0. 001～0. 6wt%)、Mo成分(MoO_3 換算で0. 001～0. 16wt%)、Ga成分($\text{Ga}_{\frac{2}{3}}\text{O}_3$ 換算で0. 001～15wt%)の少なくとも1種以上含有することを特徴とするフェライト焼結磁石。

[19] 前記フェライト焼結磁石は、平均結晶粒径が $0. 8 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項18に記載のフェライト焼結磁石。

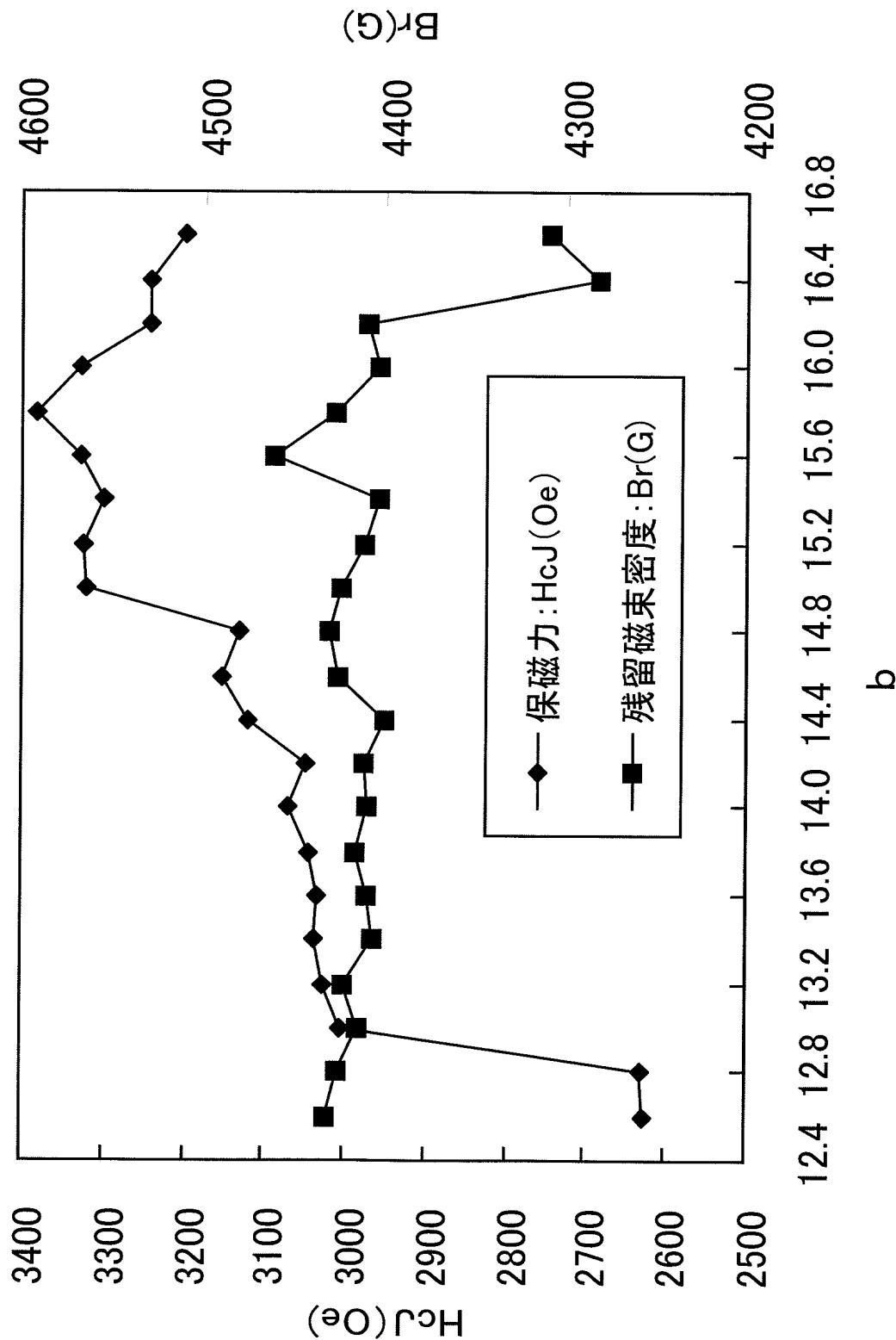
[20] 前記フェライト焼結磁石は、平均結晶粒径が $0. 6 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項18に記載のフェライト焼結磁石。

- [21] 前記フェライト焼結磁石は、3. 5kOe以上の保磁力及び4. 0kG以上の残留磁束密度を兼備することを特徴とする請求項18に記載のフェライト焼結磁石。
- [22] 前記A元素としてSr及びBaが共存することを特徴とする請求項18に記載のフェライト焼結磁石。

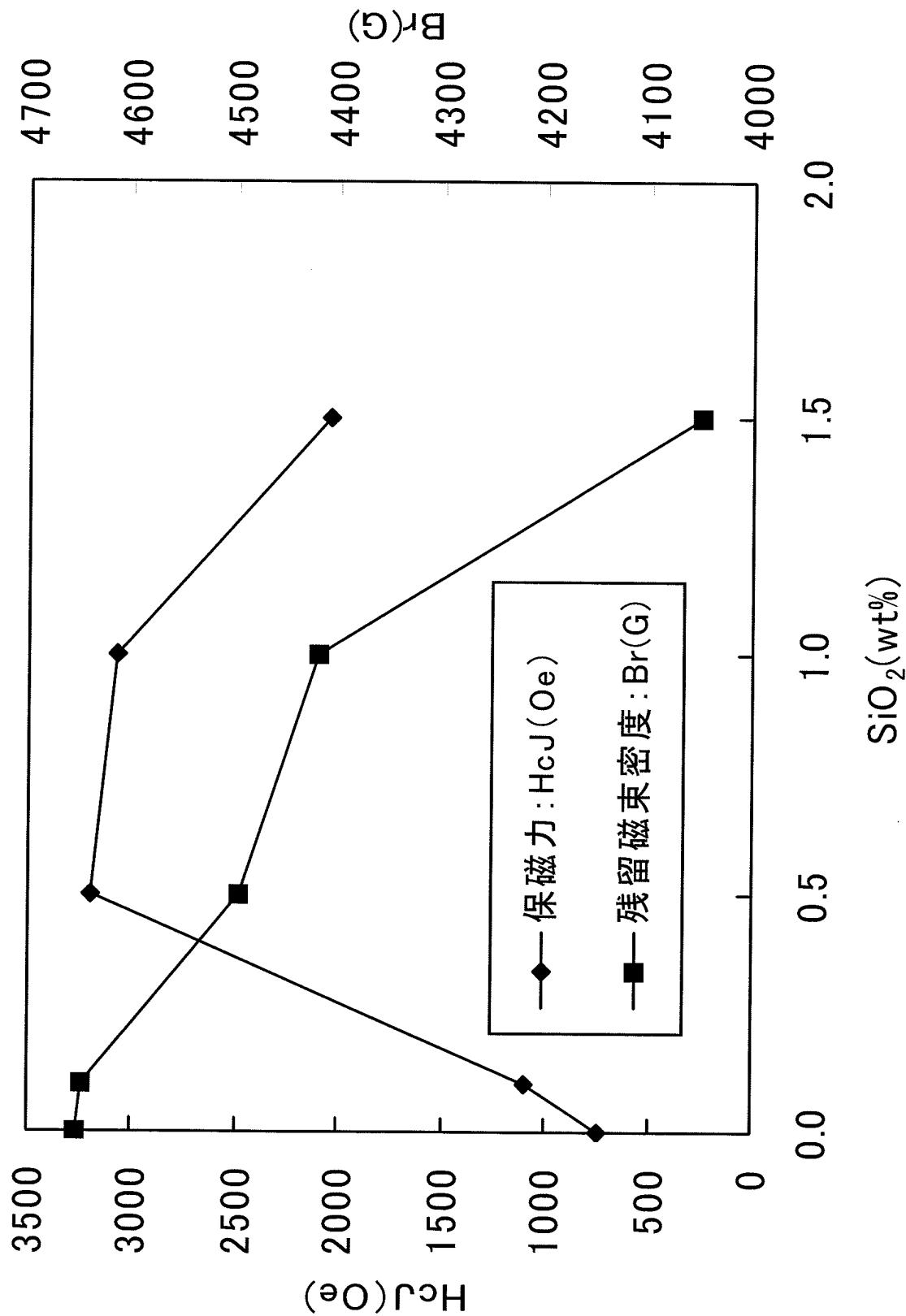
[図1]

組成分析値		CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	保磁力 (HcJ) [Oe]	残留磁束 密度(Br) [G]	組織
a	b	[wt%]	[wt%]	[wt%]			
2.0	12.6	1.0	0.5	0.5	2627	4432	W相
	12.8				2631	4426	
	13.0				3003	4415	
	13.2				3024	4423	
	13.4				3035	4406	
	13.6				3032	4409	
	13.8				3045	4416	
	14.0				3069	4410	
	14.2				3046	4412	
	14.4				3118	4400	
	14.6				3150	4425	
	14.8				3130	4430	
	15.0				3321	4424	
	15.2				3325	4412	
	15.4				3299	4403	
	15.6				3327	4461	
	15.8				3382	4428	
	16.0				3327	4403	
	16.2				3241	4409	
	16.4				3241	4281	
	16.6				3199	4309	
1.9	16.2	1.0	0.3	0	743	4652	W相
				0.1	1093	4647	
				0.5	3193	4498	
				1.0	3075	4421	
				1.5	2051	4049	
2.1	15.8	1.0	0.5	0	2781	4593	W相
				0.1	3024	4512	
				0.3	3199	4492	
				0.5	3376	4449	
				1.0	3491	4432	
				1.5	3652	4403	
				2.0	3791	4275	
				3.0	4505	3881	M相+W相+S相
				4.0	3736	3231	M相+S相+W相
				5.0	1880	2481	M相+S相+W相

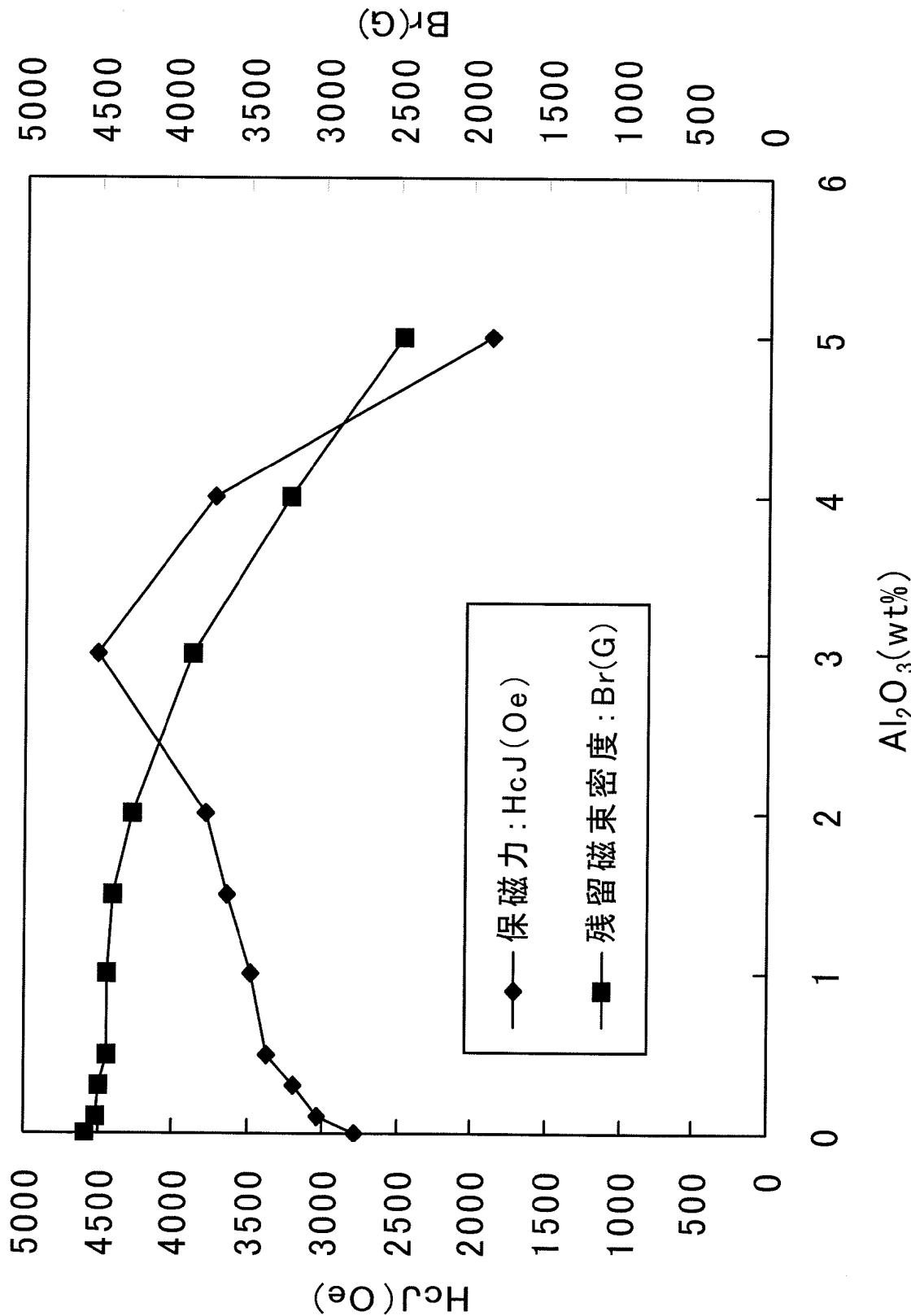
[図2]



[図3]



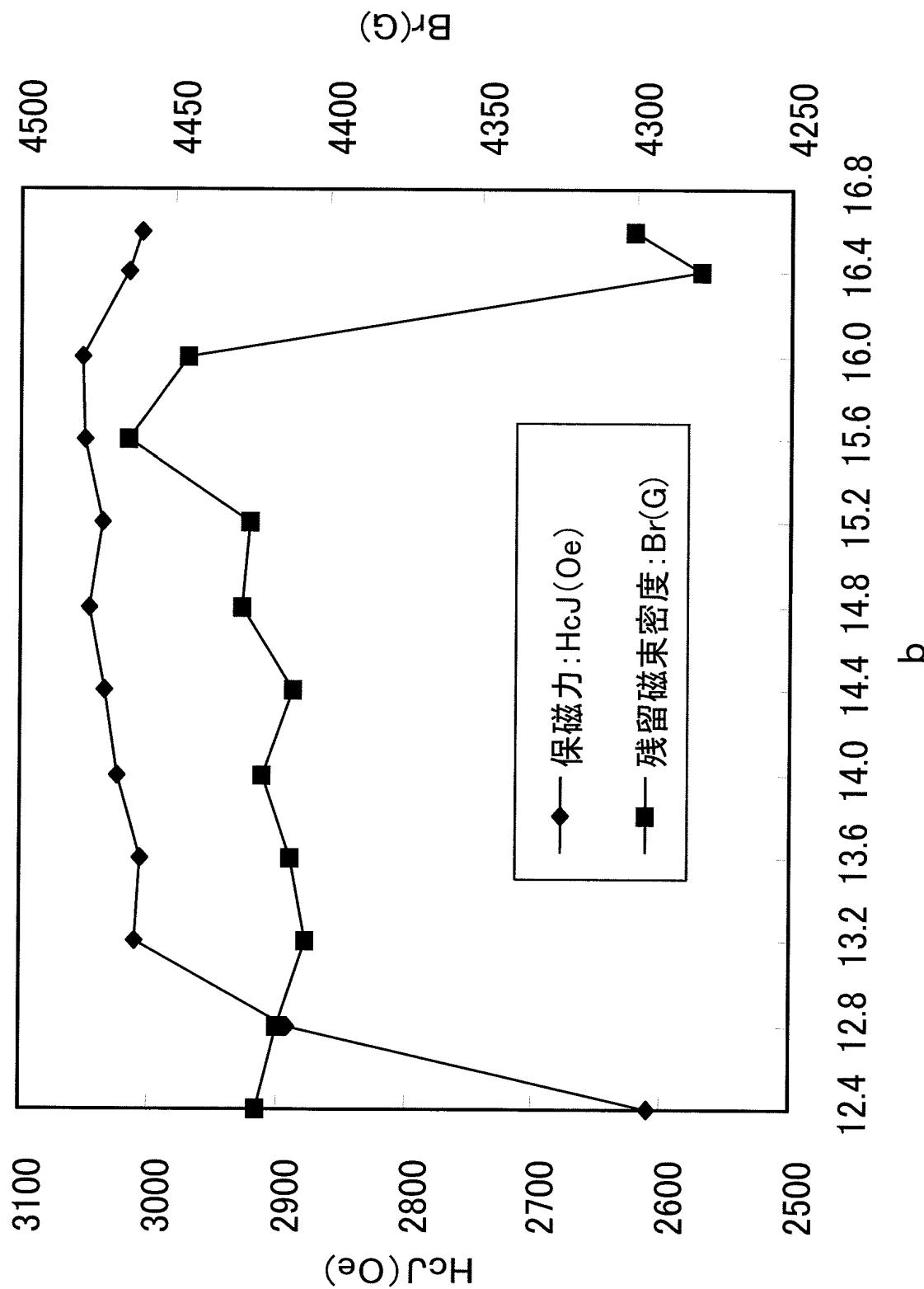
[図4]



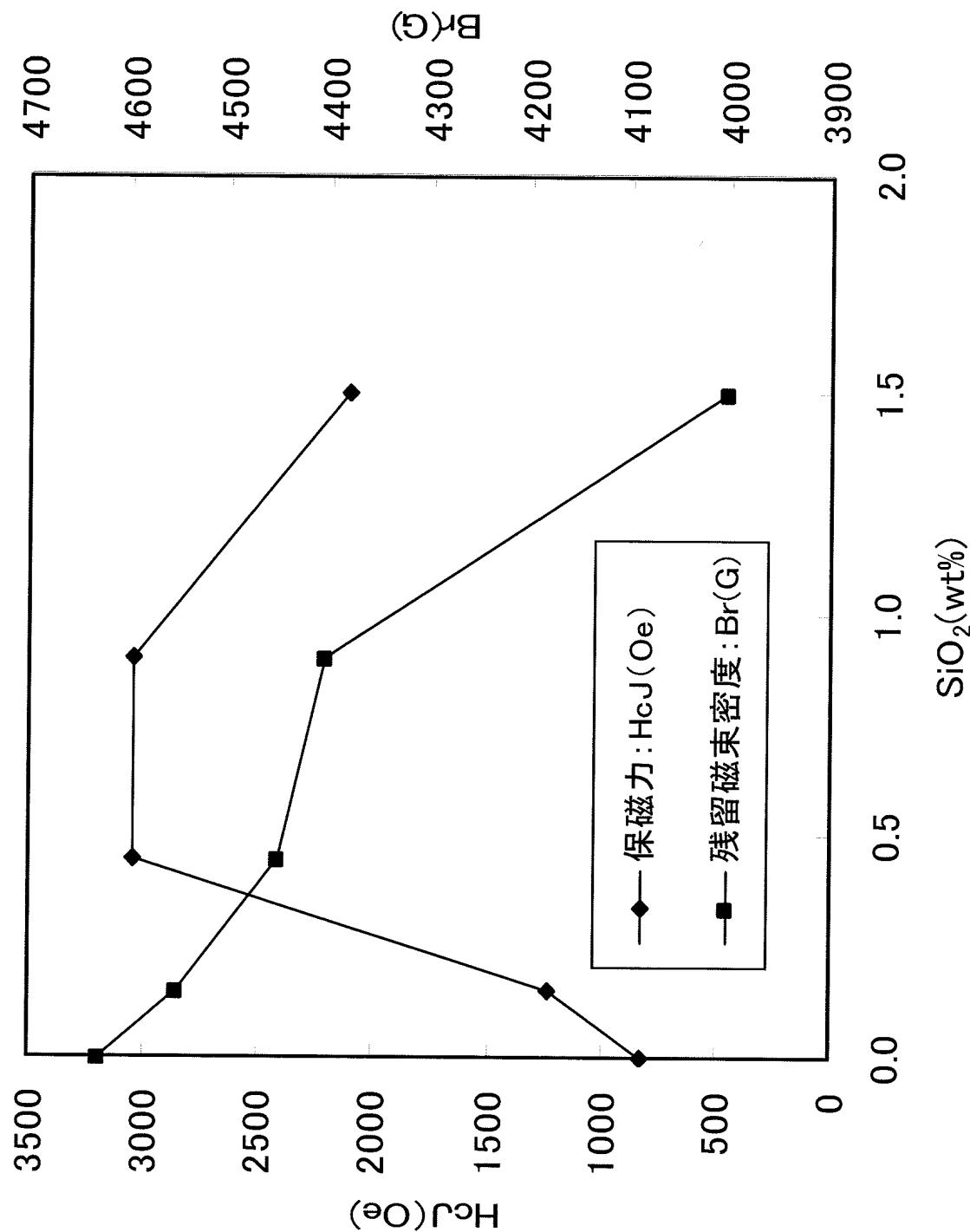
[図5]

組成分析値		CaCO ₃	SiO ₂	WO ₃	保磁力 (HcJ)	残留磁束 密度(Br)	組織
a	b	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[Oe]	[G]	
2.0	12.4	0.7	0.45	0.1	2611	4423	W相
	12.8				2891	4416	
	13.2				3009	4407	
	13.6				3005	4412	
	14.0				3024	4421	
	14.4				3033	4411	
	14.8				3046	4428	
	15.2				3035	4426	
	15.6				3050	4465	
	16.0				3052	4446	
	16.4				3015	4279	
	16.6				3006	4301	
1.9	16.2	0.7	0.45	0.1	0	823	W相
					0.15	1236	
					0.45	3042	
					0.90	3051	
					1.50	2106	
2.0	16.0	0.7	0.45	0	2948	4452	W相
					0.1	3046	
					0.3	3055	
					0.5	3046	
					0.7	2938	4364
				1.0	2900	4315	W相+H相

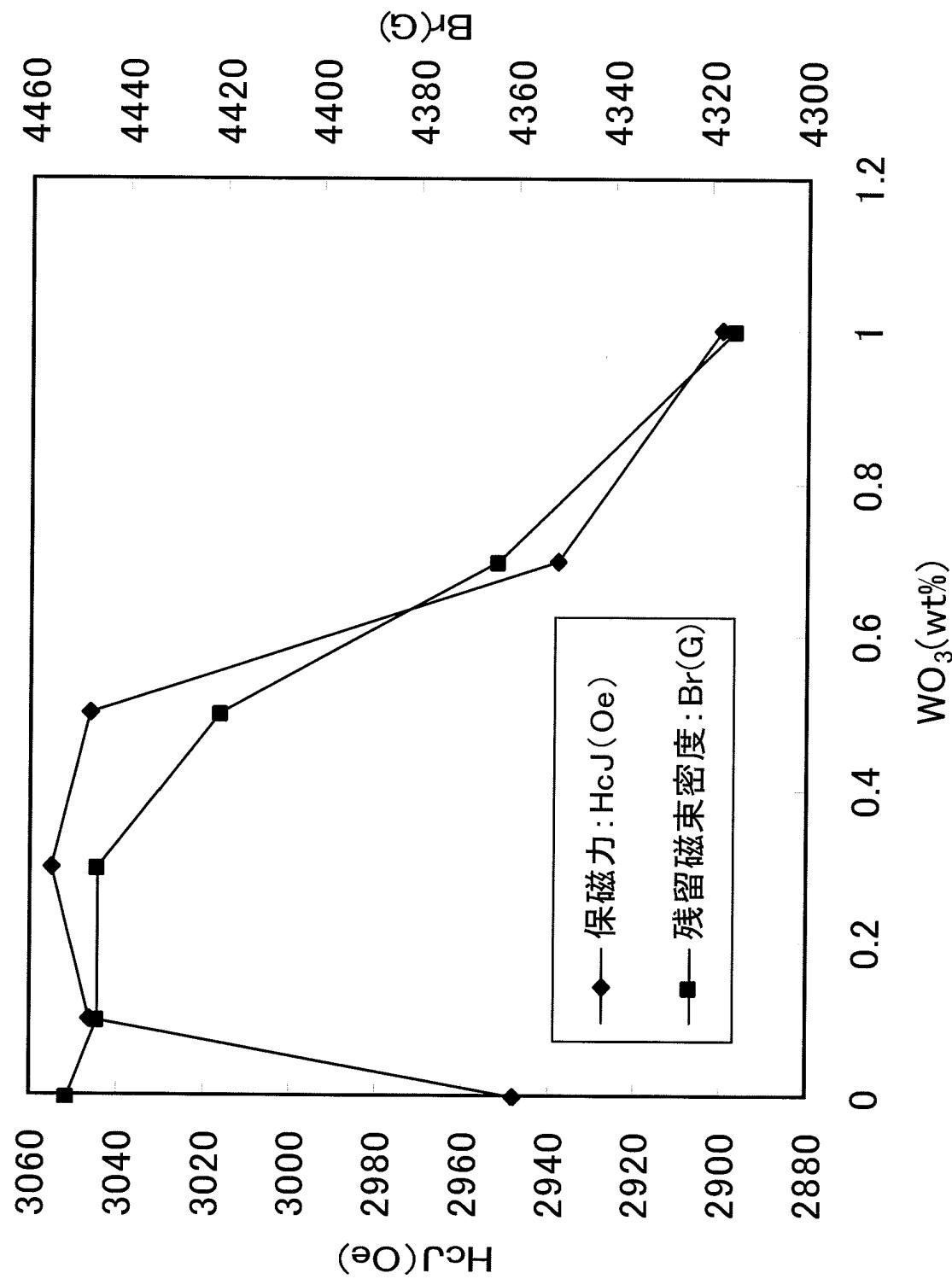
[図6]



[図7]



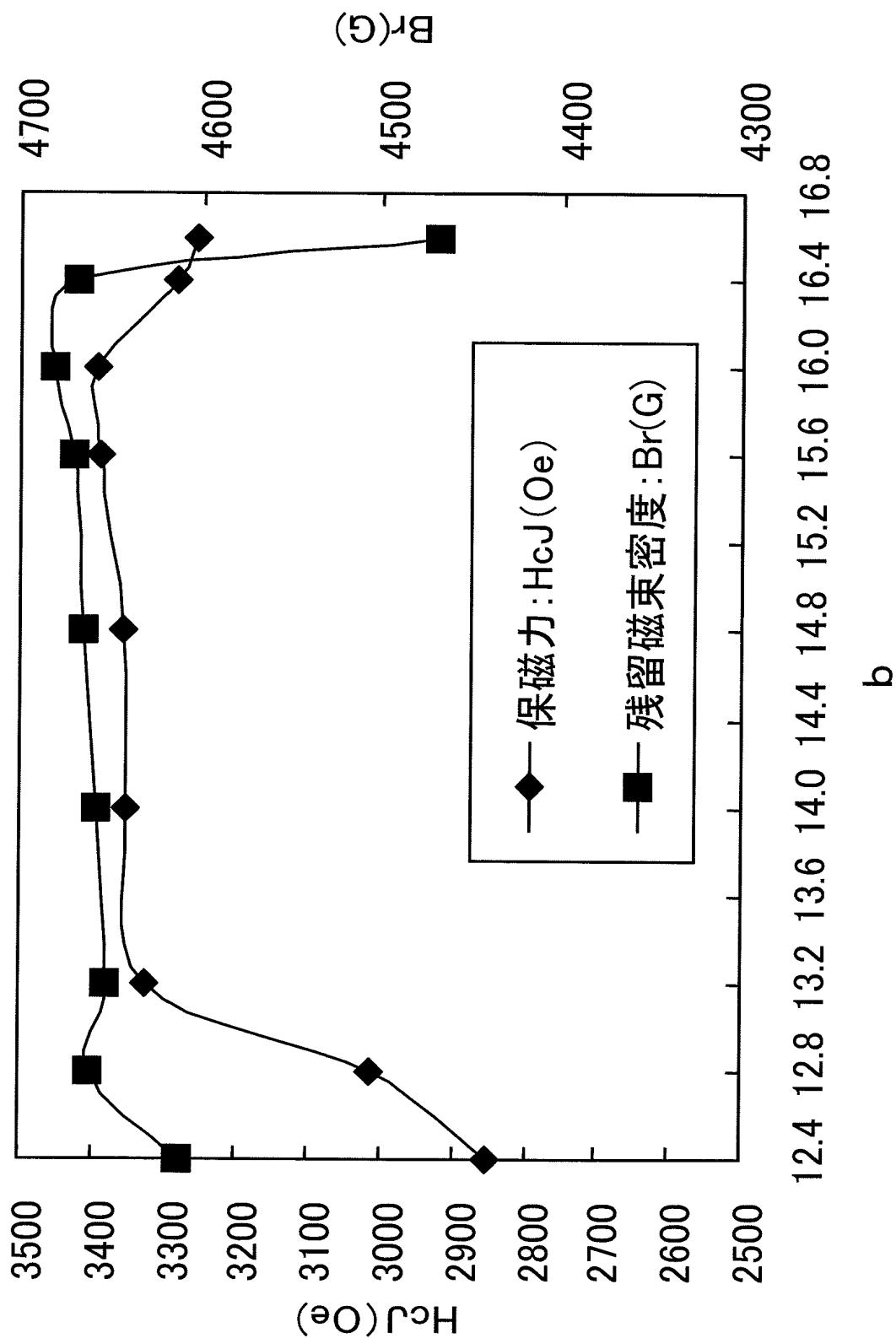
[図8]



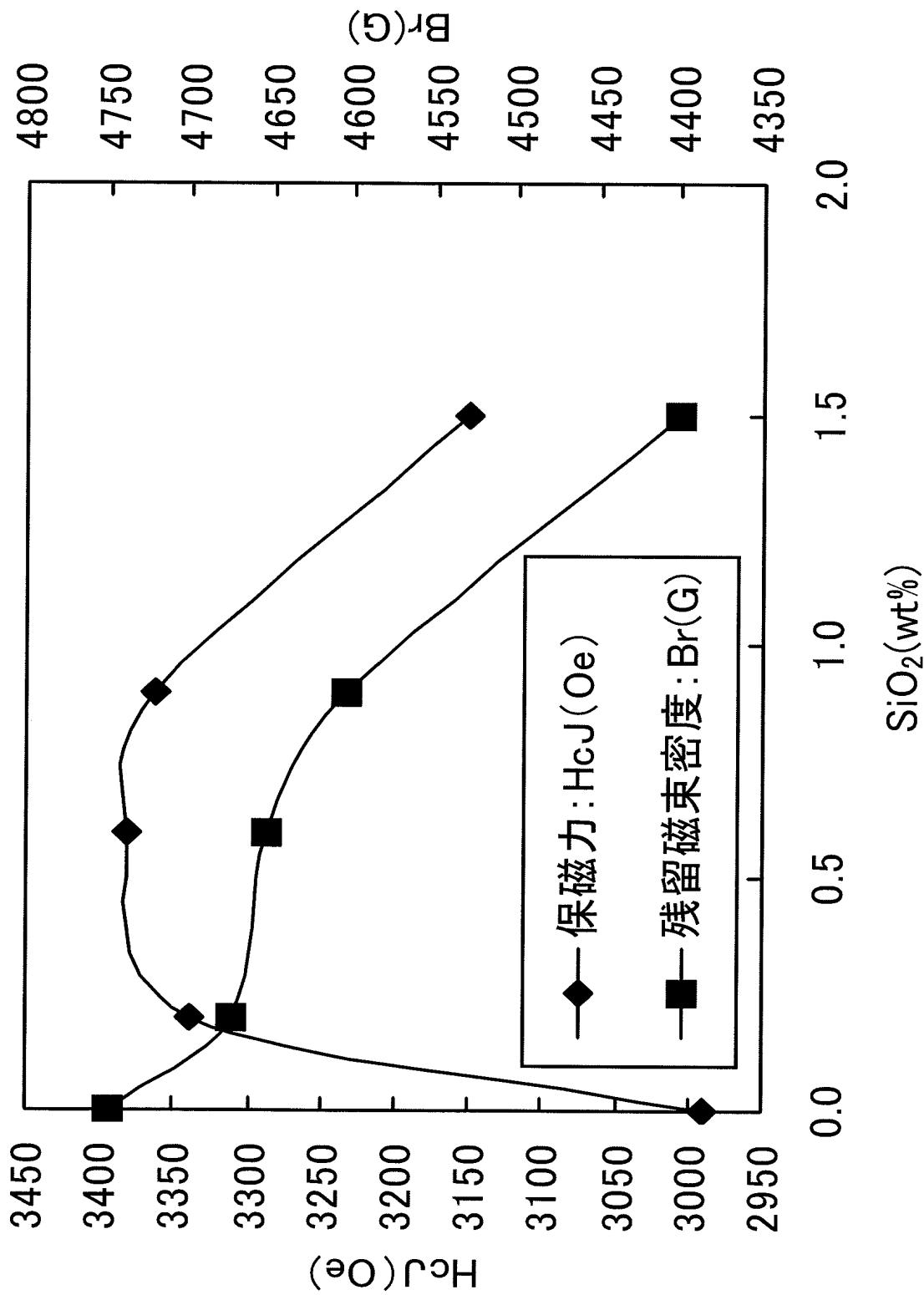
[図9]

組成分析値		CaCO ₃	SiO ₂	CeO ₂	保磁力 (HcJ)	残留磁束 密度(Br)	組織
a	b	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[Oe]	[G]	
2.0	12.4	0.7	0.6	0.1	2855	4612	W相
	12.8				3012	4661	
	13.2				3325	4653	
	14.0				3351	4658	
	14.8				3356	4666	
	15.6				3391	4670	
	16.0				3395	4681	
	16.4				3284	4668	
	16.6				3256	4468	
1.9	16.2	0.7	0.1	0	2989	4750	W相
				0.2	3340	4675	
				0.6	3382	4654	
				0.9	3362	4605	
				1.5	3150	4402	
2.0	16.0	0.7	0.6	0	3284	4666	W相
				0.05	3388	4678	
				0.1	3395	4663	
				0.3	3370	4654	
				0.5	3356	4632	
				0.7	3285	4589	W相+M相

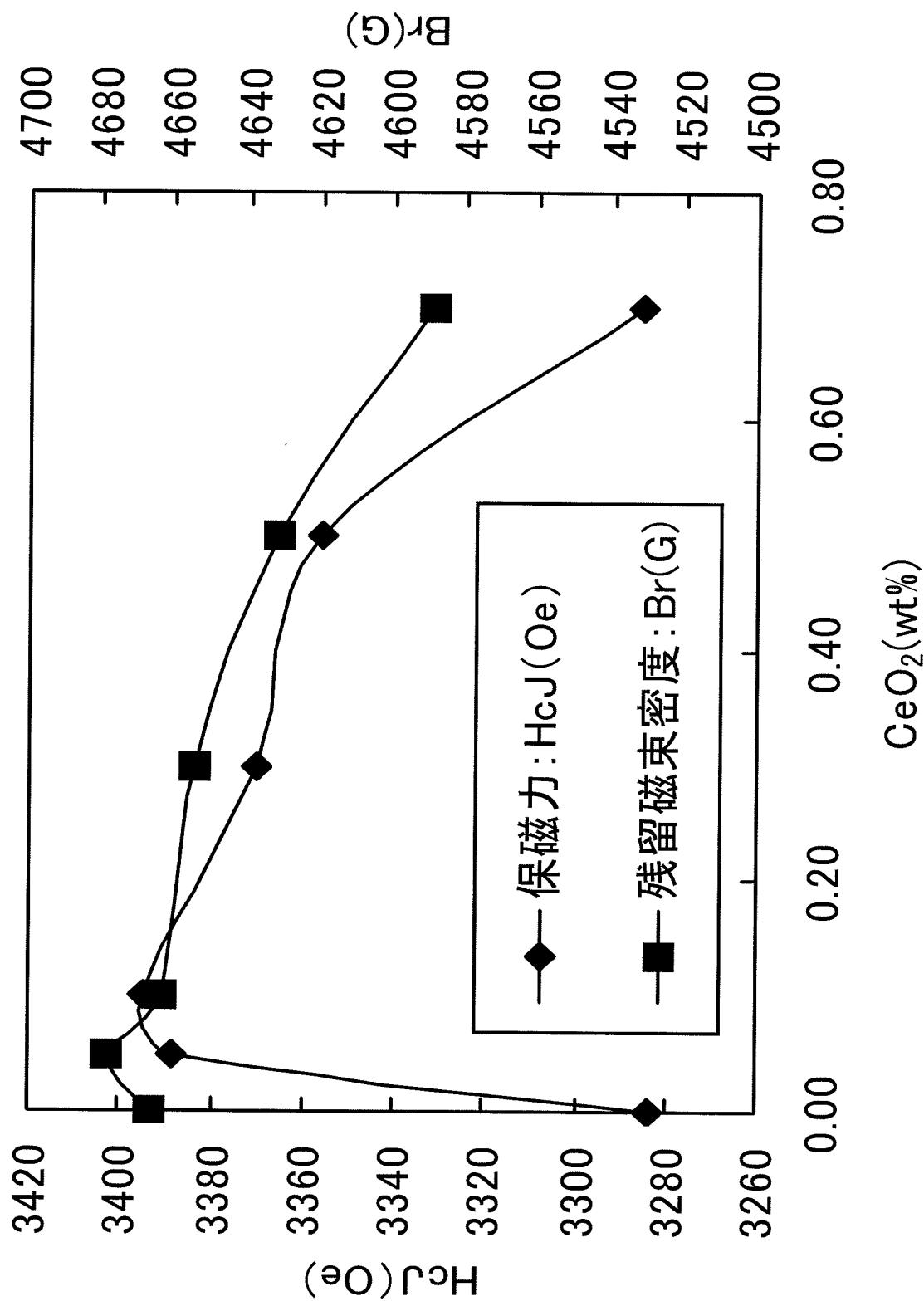
[図10]



[図11]



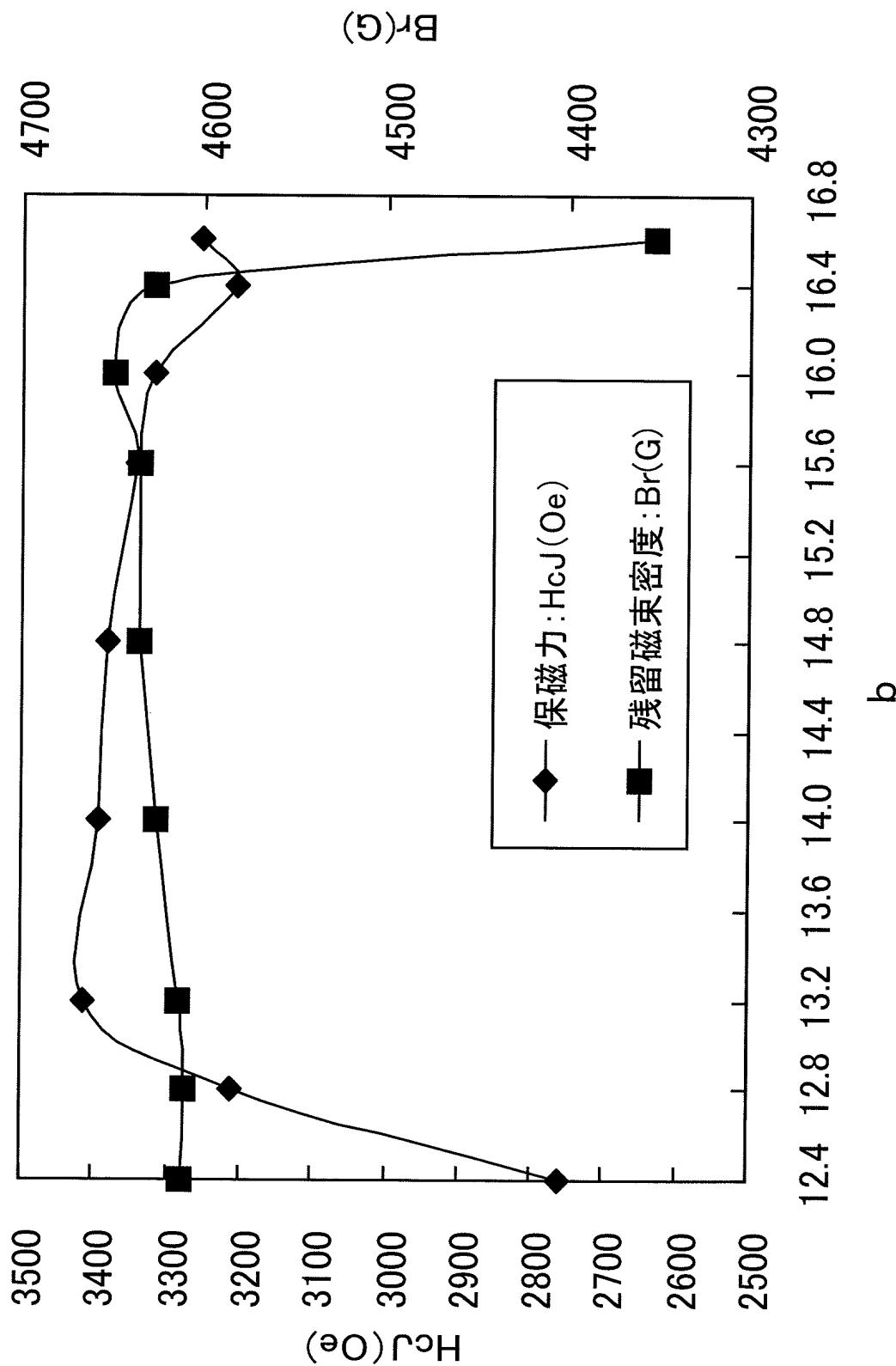
[図12]



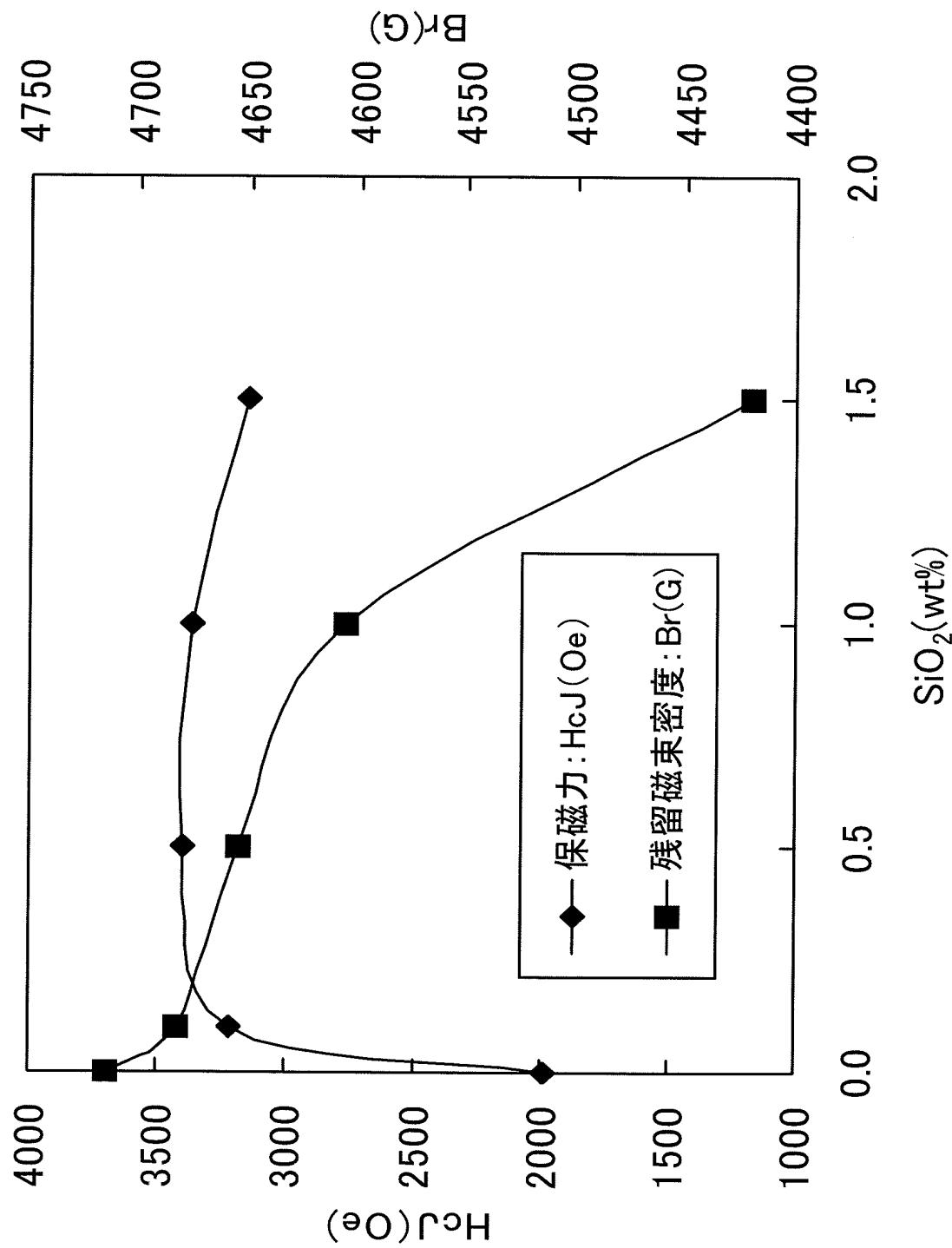
[図13]

組成分析値		CaCO ₃	SiO ₂	MoO ₃	Al ₂ O ₃	WO ₃	CeO ₂	保磁力 (HcJ)	残留磁束 密度(Br) [G]	組織
a	b	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[Oe]	[G]	
2.0	12.4	-	-	-	-	-	-	2759	4612	
	12.8	-	-	-	-	-	-	3212	4610	
	13.2	-	-	-	-	-	-	3412	4613	
	14.0	-	-	-	-	-	-	3395	4625	
	14.8	0.7	0.6	0.02	-	-	-	3383	4635	
	15.6	-	-	-	-	-	-	3342	4635	
	16.0	-	-	-	-	-	-	3320	4649	
	16.4	-	-	-	-	-	-	3206	4627	
1.9	16.6	-	-	-	-	-	-	3256	4352	
		0	-	-	-	-	-	1981	4715	
		0.1	-	-	-	-	-	3215	4682	
		0.5	0.02	-	-	-	-	3395	4655	
		1.0	-	-	-	-	-	3362	4606	
		1.5	-	-	-	-	-	3148	4420	
		0	-	-	-	-	-	3284	4686	
		0.01	-	-	-	-	-	3382	4672	
2.1	15.8	0.7	0.6	0.05	-	-	-	3400	4666	
		0.10	-	-	-	-	-	3425	4658	
		0.15	-	-	-	-	-	3342	4628	
		0.20	-	-	-	-	-	3104	4552	
		-	0.60	0.10	-	-	-	3685	4602	
		-	0.60	-	0.10	-	-	3677	4605	
		0.02	0.60	-	-	-	-	3690	4601	
										W相+H相
1.9	16.2	0.7	0.6	-	-	-	-			W相

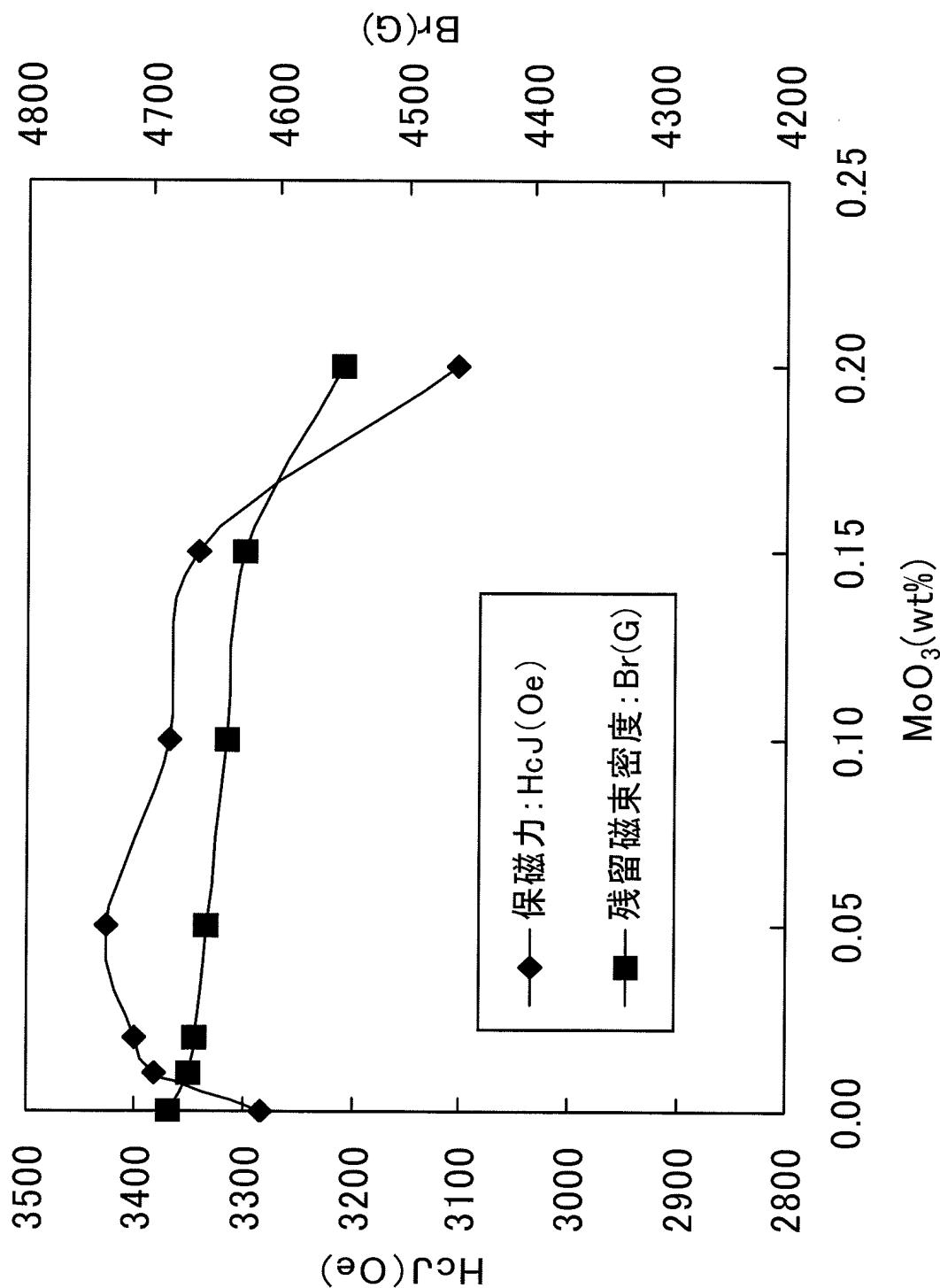
[図14]



[図15]



[図16]



[図17]

組成分析値		CaCO ₃ [wt%]	SiO ₂ [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	WO ₃ [wt%]	CeO ₂ [wt%]	MoO ₃ [wt%]	平均結晶 粒径 (μm)
a	b							
1.9	16.2	1.0	0.5	0	-	-	-	0.86
				0.1	-	-	-	0.79
				0.3	-	-	-	0.80
				0.5	-	-	-	0.78
				1.0	-	-	-	0.79
				-	0	-	-	0.85
2.0	16.0	0.7	0.45	-	0.1	-	-	0.80
				-	0.5	-	-	0.75
				-	1.0	-	-	0.75
				-	-	0	-	0.61
				-	-	0.1	-	0.52
				-	-	0.1	-	0.53
2.0	16.0	0.7	0.60	-	-	0.5	-	0.60
				-	-	-	-	0.61
				-	-	-	-	0.52
				-	-	-	-	0.52
				-	-	-	-	0.55
				-	-	-	-	0.58
2.1	15.8	0.7	0.6	-	-	-	-	0.59
				-	-	-	-	0.65

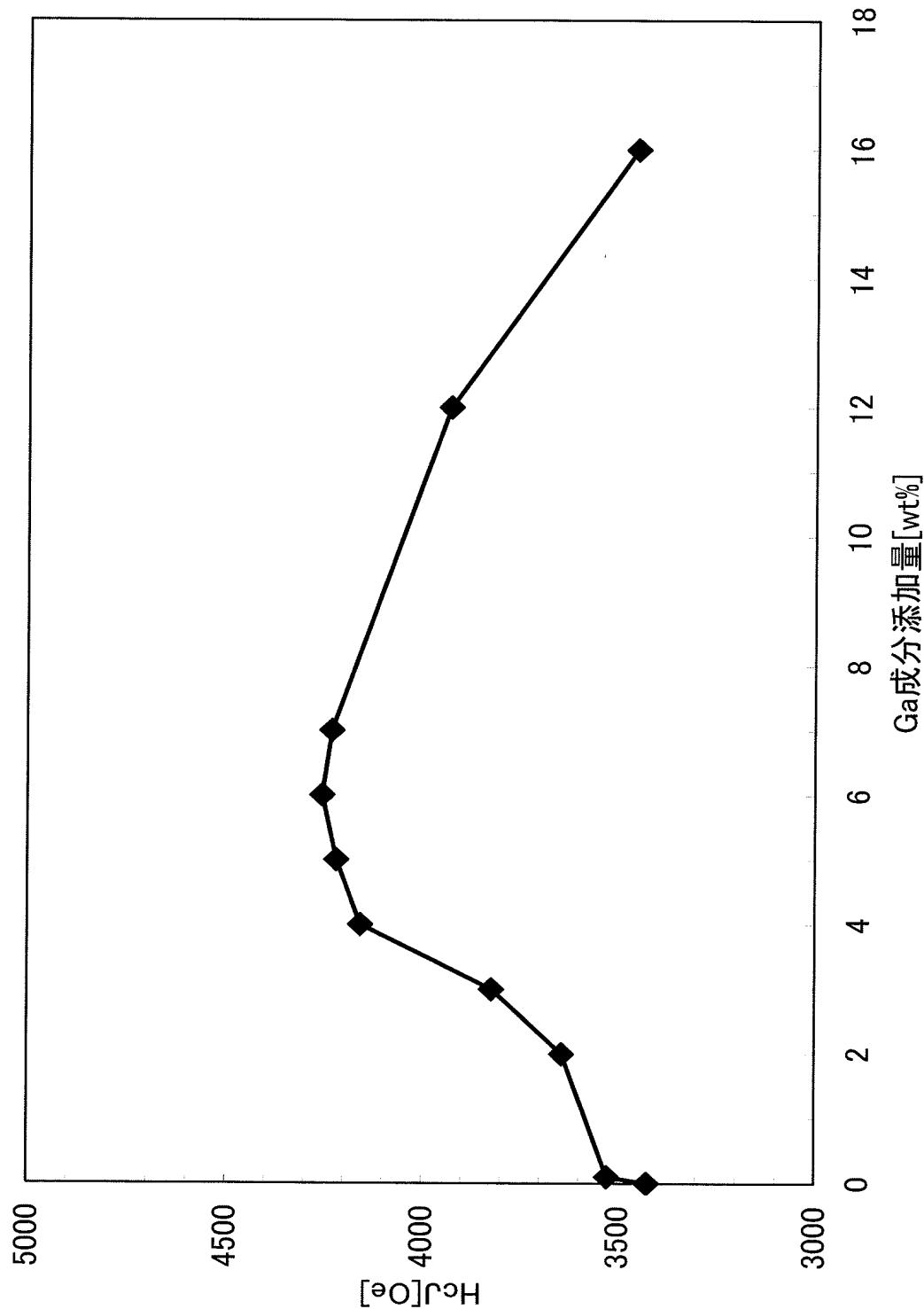
[図18]

組成分析値		CaCO ₃ [wt%]	SiO ₂ [wt%]	添加物 [wt%]	保磁力(HcJ) [Oe]	残留磁束密度(Br) [G]	組織	備考
a	b			Ta ₂ O ₃	0	2948	4452	実施例1-1、 1-2と同様の 条件で作製
2.0	16.0	0.45	0.7	Ta ₂ O ₃	0.1	2906	4489	W相
				Sm ₂ O ₃	0.03	2833	4510	
				TiO ₂	0	3284	4666	W相
				TiO ₂	0.02	3046	4409	W相+M相+H相
					0.05	3095	4345	
					0.1	3010	4364	
				CuO ₂	0.05	2900	4421	実施例1-3、 1-4と同様の 条件で作製
					0.1	2796	4421	
					0.2	2631	4406	
					0.3	2540	4428	

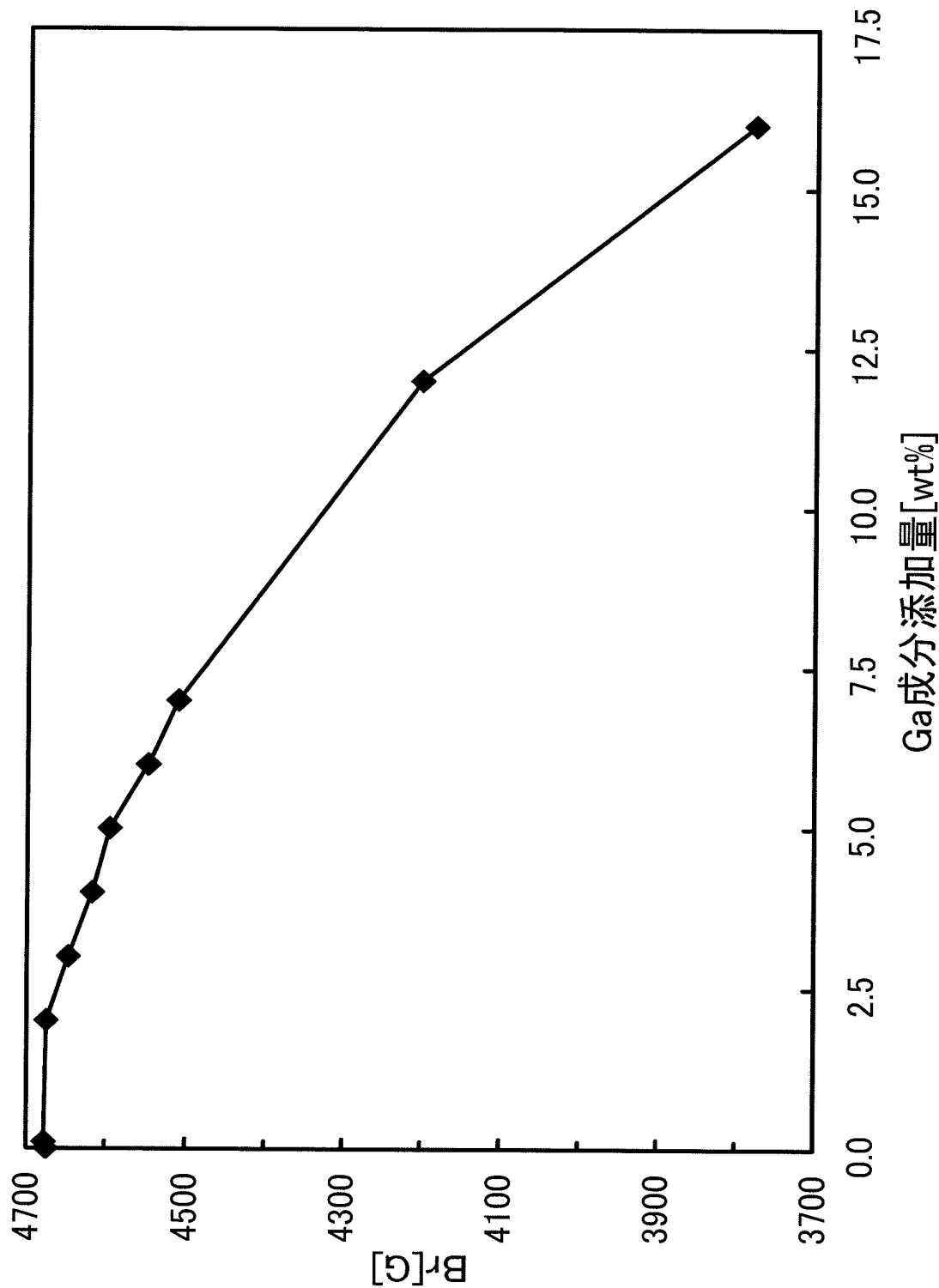
[図19]

	Ga ₂ O ₃ [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	配合組成	組成分析値			HcJ [Oe]	Br [G]	平均結晶粒径 [μm]
			a+b	a	b	x			
実施例 2-1	0.0	-	18	1.76	13.84	0.37	3425	4675	0.53
	0.1	-					3527	4678	-
	2.0	-					3644	4675	0.513
	3.0	-					3824	4647	-
	4.0	-					4157	4617	0.482
	5.0	-					4218	4595	-
	6.0	-					4255	4547	-
	7.0	-					4230	4510	0.476
	12.0	-					3931	4201	-
	16.0	-					3455	3778	-
実施例 2-2	0.0	-	18	1.89	13.63	0.33	3461	4602	-
	0.2	-					3559	4626	-
	0.6	-					3589	4614	-
	1.0	-					3681	4623	-
	2.0	-					3834	4611	-
	4.0	-					4078	4577	-
	6.0	-					4316	4510	-
	8.0	-					4340	4434	-
実施例 2-3	3.0	-	18	1.60	14.00	0	3304	4540	-
実施例 2-4	2.0	0.6	18	1.76	13.84	0.37	3974	4669	-

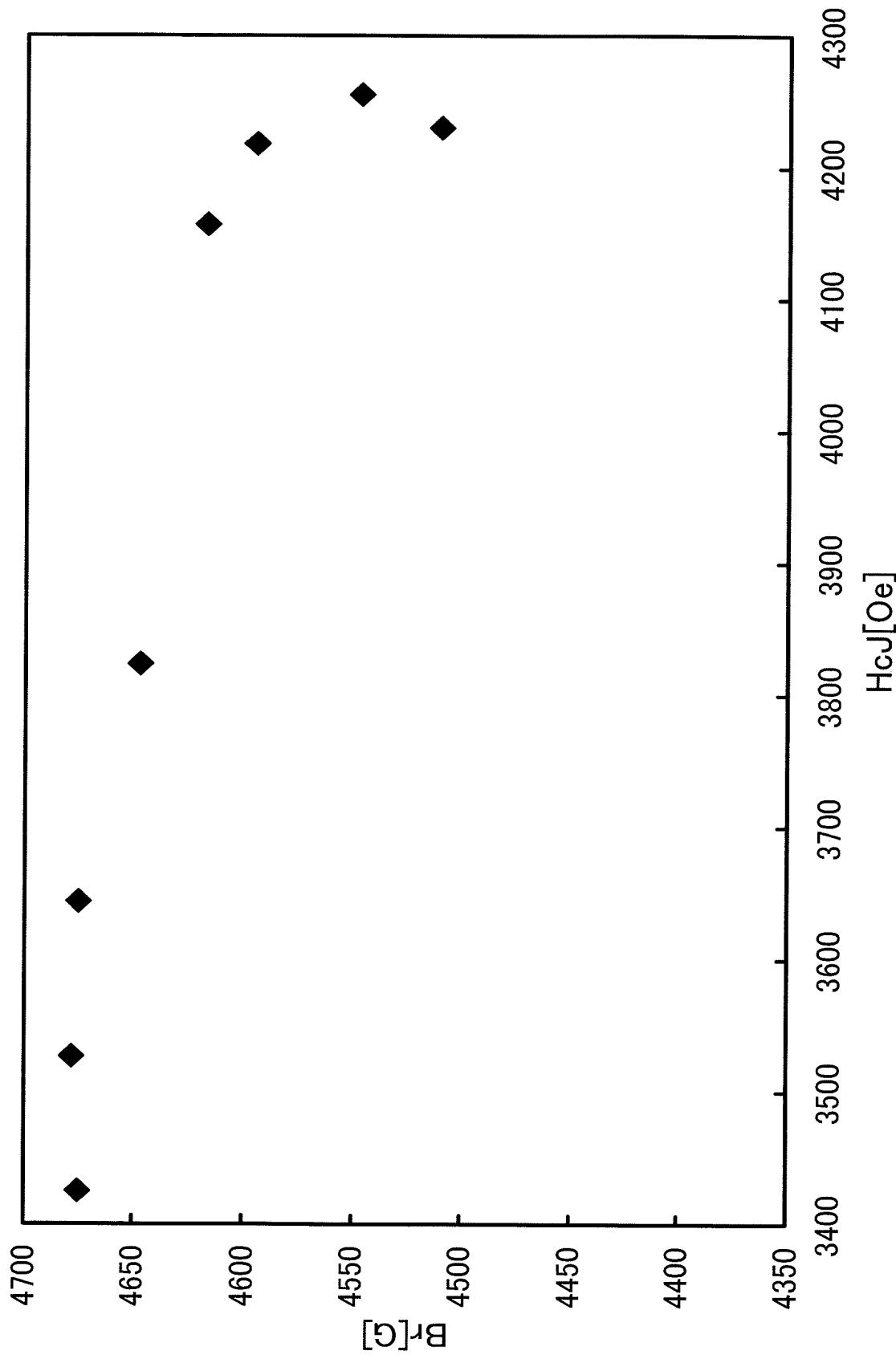
[図20]



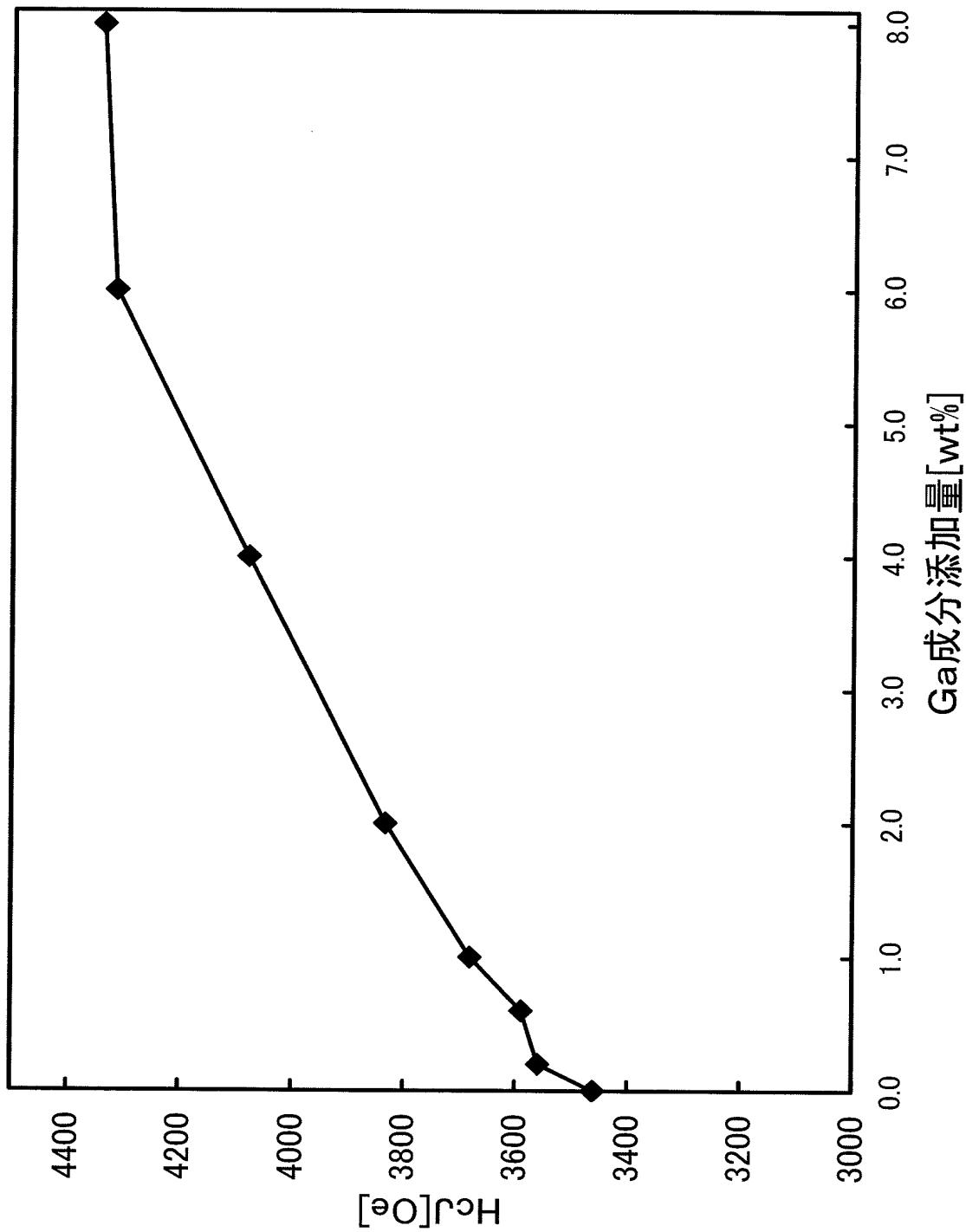
[図21]



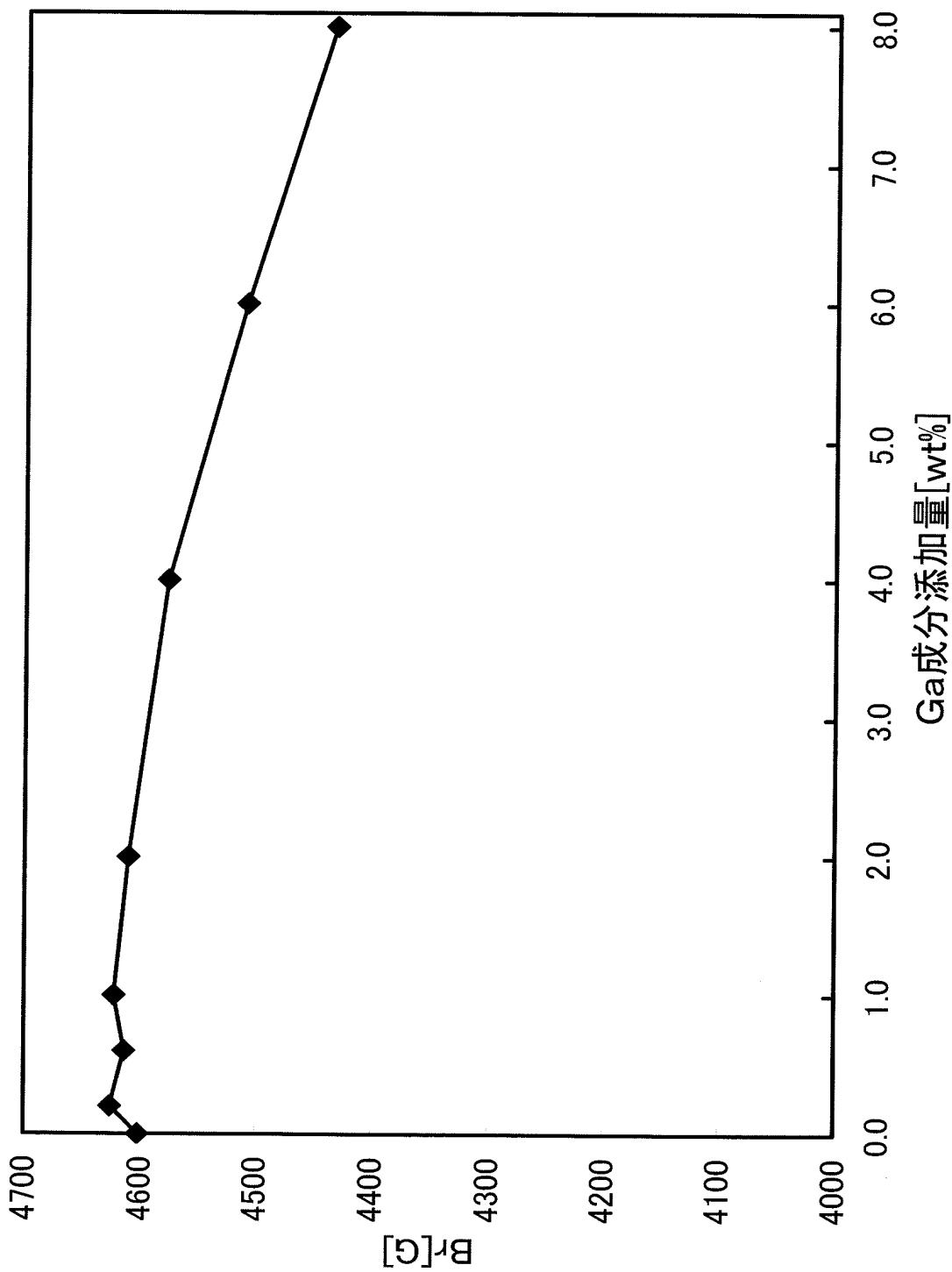
[図22]



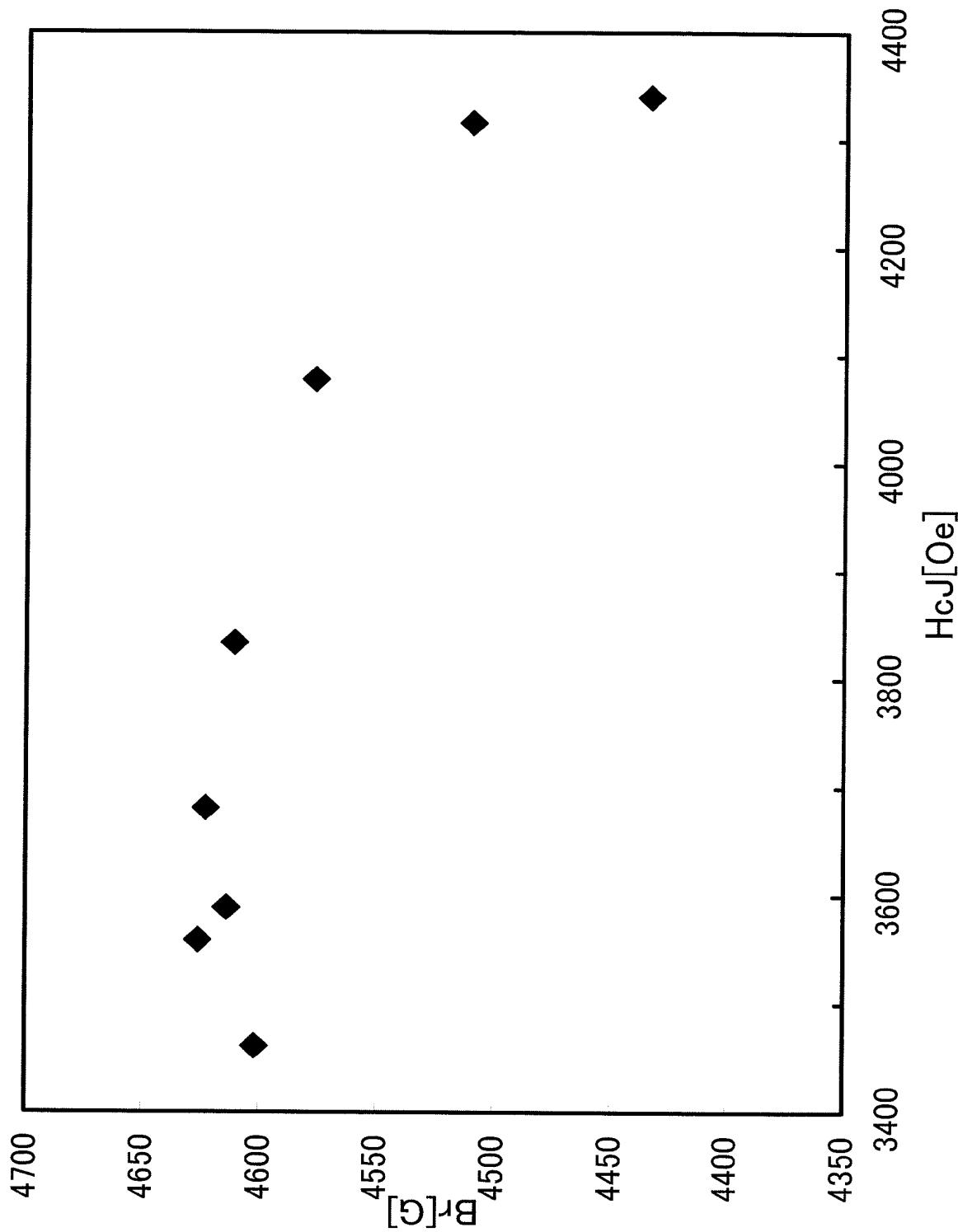
[図23]



[図24]



[図25]



[図26]

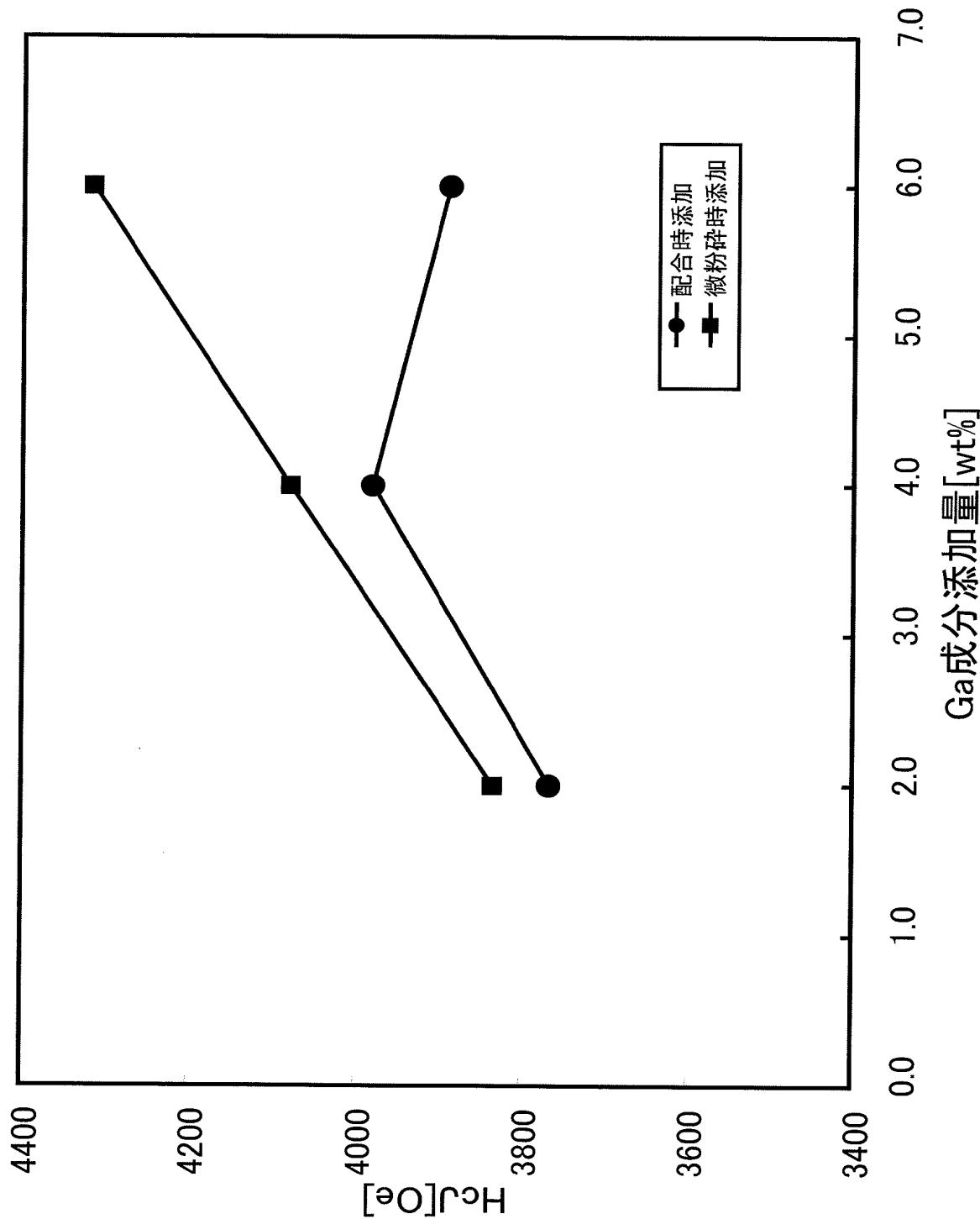
No.	添加タイミング	Ga成分		配合組成		組成分析値		H_{cJ} [Oe]	Br [G]
		添加量 [wt%]	a+b	a+b	a	x			
実施例3-1	配合時	2.0						3766	4547
		4.0						3980	4544
		6.0						3888	4470
実施例3-2	微粉碎時 (第2微粉碎時)	2.0	18	15.5	1.89	0.33		3834	4611
		4.0						4078	4577
		6.0						4316	4510
実施例3-3	微粉碎時 (第1微粉碎時)	4.0						4145	4565

備考:

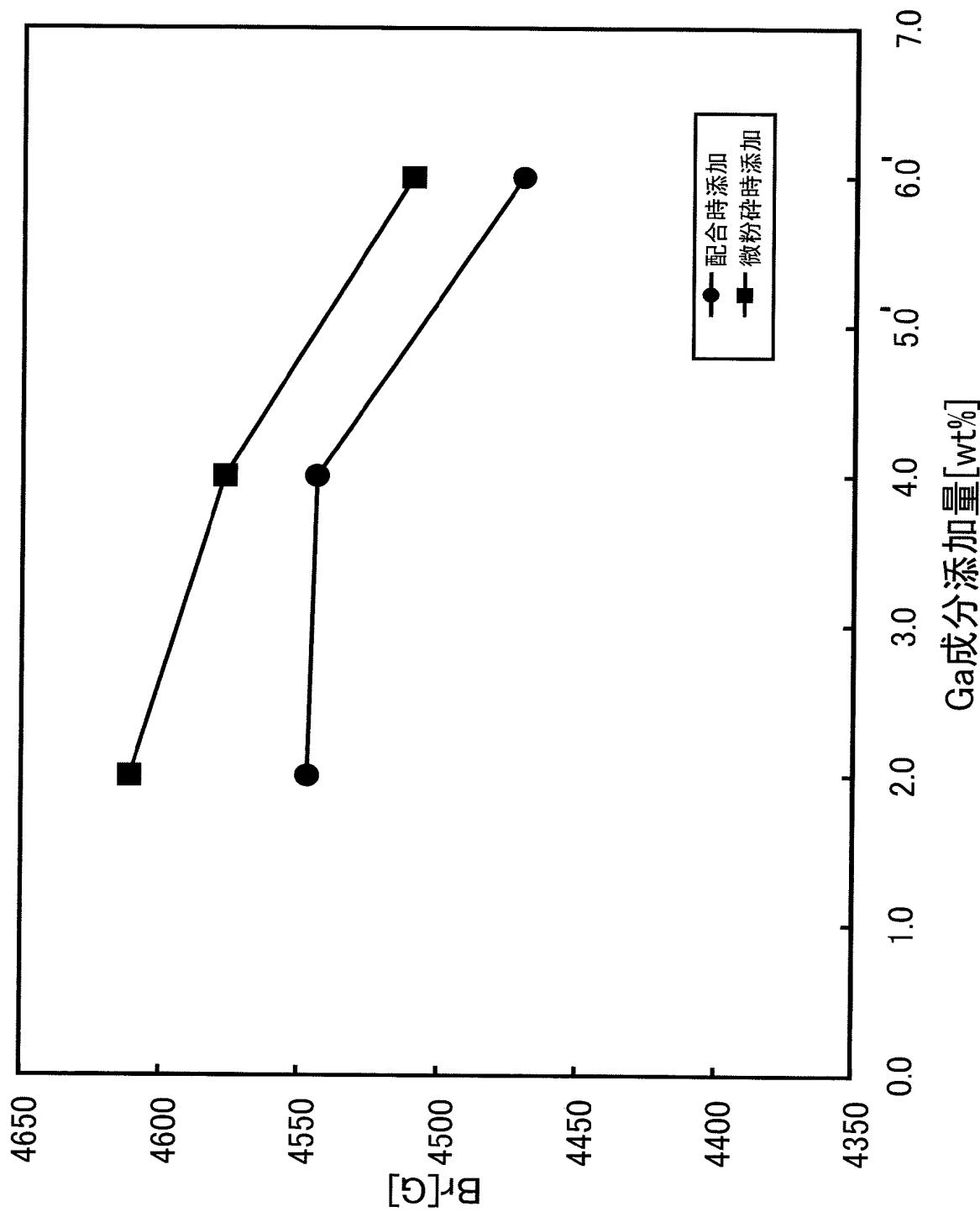
a, a+b: $AFe^{2+}_aFe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、AはSr及びBa)

配合時はa=0 (Fe^{2+} は仮焼により発生)

[図27]



[図28]



[図29]

	添加量[wt%]		配合組成	組成分析値		HcJ [Oe]	Br [G]
	SrCO ₃	BaCO ₃		a+b	a+b		
実施例4-1	0	2.10	18.9	16.6	1.97	3666	4492
		2.45		16.2		3760	4571
		2.80		15.9		4053	4537
	0.35	1.75		16.4		3696	4510
		2.10		16.0		3827	4550
		2.45		15.6		4017	4547
	0.70	1.40		16.3		4017	4574
		1.75		16.0		4011	4580
		2.10		15.7		4303	4571
	1.05	2.45		15.4		4133	4571
		1.40		15.9		3949	4550
		1.75		15.6		4279	4547
	1.40	2.10		15.3		4120	4510
		1.40		15.5		4017	4473
		1.75		15.2		4151	4473
	1.75	1.40		15.1		4023	4504
実施例4-2	0.70	1.40		16.3		3895	4690
	1.05	1.40		15.9		4078	4629
	1.40	1.40		15.5		3821	4568

[図30]

	Ga ₂ O ₃ [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	HcJ [Oe]	Br [G]	最終組成 (酸化物)
実施例5-1	0	-	709	4916	SrZn _{1.5} Fe ₁₅
	0.2	-	721	4873	
	0.4	-	751	4852	
	0.8	-	782	4812	
実施例5-2	-	0	711	4895	SrZn _{1.3} Fe ₁₄
	-	0.1	777	4879	
	-	0.5	1005	4801	
	-	1.5	1651	4602	
実施例5-3	0.8	0.6	1103	4707	SrZn _{1.2} Fe ₁₃

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C04B35/26, H01F1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

 Int.Cl⁷ C04B35/26-35/40, H01F1/10-1/117, C01G49/00-49/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-29415 A (Ricoh Co., Ltd.), 10 February, 1986 (10.02.86),	1, 2, 6, 7, 9-17
Y	Claims (Family: none)	8, 18-22
A	JP 8-119634 A (Mitsubishi Materials Corp.), 14 May, 1996 (14.05.96), Tables 1 to 4 (Family: none)	3-5
Y	JP 8-191008 A (Mitsubishi Materials Corp.), 23 July, 1996 (23.07.96), Tables 1 to 5 (Family: none)	8, 22
Y		8, 22

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"&" document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

 Date of the actual completion of the international search
 05 January, 2005 (05.01.05)

 Date of mailing of the international search report
 25 January, 2005 (25.01.05)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018286

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-501893 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), Page 3 & WO 97/35815 A1 & EP 828695 A1 & US 5866028 A	18-22
Y	JP 11-251127 A (Hitachi Metals, Ltd.), 17 September, 1999 (17.09.99), Par No. [0001]; Fig. 1 (Family: none)	18-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ C04B35/26, H01F1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ C04B35/26-35/40, H01F1/10-1/117, C01G49/00-49/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-29415 A (株式会社リコー) 1986.02.	1, 2, 6, 7, 9-17
Y	10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8, 18-22
A		3-5
Y	JP 8-119634 A (三菱マテリアル株式会社) 1996.05.14, 【表1】-【表4】 (ファミリーなし)	8, 22
Y	JP 8-191008 A (三菱マテリアル株式会社) 1996.07.23, 【表1】-【表5】 (ファミリーなし)	8, 22
Y	JP 2000-501893 A (住友特殊金属株式会社) 2000.02.15, 第3頁& WO 97/35815 A1 &	18-22

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

三崎 仁

4 T 8928

電話番号 03-3581-1101 内線 3415

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	E P 8 2 8 6 9 5 A 1 & U S 5 8 6 6 0 2 8 A J P 1 1 - 2 5 1 1 2 7 A (日立金属株式会社) 1 9 9 9. 0 9. 1 7, 【0 0 0 1】 , 【図1】 (ファミリーなし)	18-22